

MARTIN MEIER

BEITRÄGE ZUR
SYNTHESE- UND KRISTALLCHEMIE
NEUER CHALKOGENIDOMETALLATE
IN FLÜSSIGEM AMMONIAK

UNIVERSITÄT REGENSBURG
FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND PHARMAZIE

Beiträge zur Synthese- und Kristallchemie neuer Chalkogenidometallate in flüssigem Ammoniak



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrads der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) der Fakultät Chemie und
Pharmazie der Universität Regensburg

Martin Meier
aus Regensburg

Juli 2016

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 2009 bis August 2015 am Institut für Anorganische Chemie der Fakultät für Chemie und Pharmazie an der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Nikolaus Korber.

Promotionsgesuch eingereicht: 22. Juli 2016

Tag der Prüfung / Kolloquium: 07. Oktober 2016

Prüfungsausschuss nach § 10 der Ordnung zum Erwerb des Akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) an der Universität Regensburg:

Vorsitzender:	Priv.-Doz. Dr. Rainer Müller
Erstgutachter:	Prof. Dr. Nikolaus Korber
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Arno Pfitzner
Weiterer Prüfer:	Prof. Dr. Bernhard Dick

Für meine Lieben

*Technically, chemistry is
the study of matter.
But I prefer to see it as
the study of change.*

WALTER WHITE

Inhaltsverzeichnis

Einleitung 1

Flüssiges Ammoniak als Reaktionsmedium 2

Zintl-Phasen & -Ionen 5

Chalkogenidometallate der Gruppen 14 & 15 6

Zielsetzung 20

Allgemeiner Teil 21

Arbeiten unter inerten Bedingungen 21

Arbeiten mit flüssigem Ammoniak 23

Charakterisierungsmethoden 24

Spezieller Teil 29

Ausgangsverbindungen 29

Tetraselenidoarsenate(V) & -antimonate(V) 37

Reduktive Spaltung binärer Chalkogenide 48

Solvolyse & nucleophile Spaltung 67

Nebenprodukte 81

Theoretischer Teil 97

Die chemische Bindung 97

Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) 98

Die Elektronenlokalisierungsfunktion ELF 99

Zielsetzung 103

Programmpakete & Methoden 104

ELF-Analyse clusterförmiger Chalkogenidoarsenate 105

ELF-Analyse von Phosphor-Chalkogen-Clustern 111

Zusammenfassung & Ausblick 115

Literatur 117

Anhang 127

Ergänzende Daten 127

Danksagung

An dieser Stelle gilt es, meinen Dank all jenen auszusprechen, die auf die eine oder andere Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonders möchte ich Herrn Prof. Dr. Nikolaus Korber danken. Sowohl für das entgegengebrachte Vertrauen als auch für seinen stets förderlichen Rat während der ganzen Zeit meiner Promotion danke ich ihm sehr. Nicht minder schätze ich seine Unterstützung meiner vielseitigen Interessen in der Chemie und deren Einbringung im Arbeitskreis. Für die Übernahme des Koreferats sei Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner herzlichst gedankt.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die Unterstützung durch ein Promotionsstipendium und die großzügige Beihilfe zum Besuch wissenschaftlicher Tagungen und Konferenzen.

Weiterhin danke ich Thomas und Hubert Scheubeck für die zahlreichen befruchtenden Diskussionen und die angenehme Atmosphäre im Büro. Außerdem möchte ich mich bei meinen Kollegen für die gute Zusammenarbeit bedanken: Dr. Karolin Brandl, Dr. Franziska Fendt, Dr. Ute Friedrich, Dr. Stefanie Gärtner, Dr. Tobias Graßl, Dr. Christian Güntner, Dr. Markus Hamberger, Dr. Oliver Härtl, Marina Kaas, Corinna Lorenz, Tobias Mayr, Dr. Fabian Mutzbauer und Dr. Katharina Wiesler. Ganz herzlicher Dank geht an Victoria Faupel, die ihr ERASMUS-Jahr an unserem AK verbracht und mich in vielen präparativen Arbeiten hervorragend unterstützt hat.

Danken möchte ich auch den Mitarbeitern am Lehrstuhl von Prof. Dr. Arno Pfitzner, besonders Dr. Martina Andratschke für die Anfertigung der Röntgenpulverdiffraktogramme und ihre Unterstützung bei den Formalitäten der StrlSchV, Dr. Richard Weihrich für seine Unterstützung bei *ab initio* Methoden sowie Dr. Diana Hoppe und Dr. Stefan Seidlmayer für Diskussionen bei kristallographischen Problemen.

Mein weiterer Dank gilt Herrn Dr. Manfred Zabel, Dr. Michael Bodensteiner, Sabine Stempfhuber und den Mitarbeitern der Abteilung Zentrale Analytik für die bereitgestellte Messzeit an den Diffraktometern und der stets entgegenkommenden Hilfe. Den Mitarbeitern der Glasbläserei und den technischen Werkstätten sei für ihre hervorragende Arbeit bei der Anfertigung von Glasapparaturen und diversen Gerätschaften gedankt.

Herrn Prof. Dr. Henri Brunner danke ich, dass er mir vor langer Zeit die Augen für „Rechts und Links“ öffnete und mich so für die Chemie begeisterte. Leider war es ihm aus gesundheitlichen Gründen nicht möglich, den Vorsitz der Prüfungskommission zu übernehmen. Ein besonderer Dank geht daher an PD Dr. Rainer Müller, der kurzfristig eingesprungen ist.

Zu guter Letzt danke ich besonders meinen Eltern und meinem Bruder, denen diese Arbeit gewidmet ist. Ihr beständiges Interesse an dieser Arbeit und ihre fortdauernde Unterstützung haben den erfolgreichen Abschluss erst möglich gemacht.

Einleitung

Viele der Reaktionen, welche der experimentierende Chemiker im Labor durchführt, finden in Lösung statt. Wenn auch Wasser das wohl bekannteste und gebräuchlichste aller Lösungsmittel ist, so ist es doch bei Weitem nicht das Einzige, das im Laborschrank des Anorganikers zu finden ist. Oft werden unpolare Lösungsmittel wie Chloroform, Diethylether, Tetrahydrofuran (THF), Cyclohexan oder Toluol benutzt, um unpolare Verbindungen zu lösen. Daneben werden auch polare Lösungsmittel wie Alkohole, Acetonitril, Pyridin oder Dimethylformamid (DMF) verwendet. Aber auch exotischere polare Lösungsmittel wie flüssiges Ammoniak, organische Amine, Schwefelsäure, flüssiges Schwefeldioxid und verschiedene Nichtmetallhalogenide finden ihre Anwendung in anorganischen Synthesevorschriften.

Das Verhalten eines Lösungsmittels wird durch unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften bestimmt. Pragmatisch betrachtet sind die beiden wichtigsten sein Schmelz- und Siedepunkt. Sie grenzen den flüssigen Zustandsbereich ein, also jenen Temperaturbereich, welcher für chemische Reaktionen unter Normaldruck zur Verfügung steht (Abb. 1). Eine weitere sehr wichtige physikalische Kenngröße eines Lösungsmittels ist seine Dielektrizitätskonstante oder relative Permittivität ϵ_r . Sollen ionische Verbindungen gut gelöst werden, ist ein Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante erforderlich, da die Wechselwirkungsenergie E_{IP} zwischen zwei Ionen (Gl. 1) zur Dielektrizitätskonstante ϵ_r des Mediums umgekehrt proportional ist.¹

$$E_{IP} = \int_{\infty}^d F dr = \int_{\infty}^d \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{z_1 z_2 e^2}{r^2} dr = -\frac{1}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0} \frac{z^2 e^2}{d} \quad (1)$$

So beträgt beispielsweise die Anziehung zwischen zwei gegensätzlich einfach geladenen Ionen in flüssigem Ammoniak nur etwa 3.7 % der Anziehung zwischen selbigen Ionen im Vakuum. In Wasser reduziert sich diese Anziehungskraft auf nur mehr 1.2 %. Die Anziehung ungleichnamiger Ionen wird dadurch so geschwächt, dass im Allgemeinen schon die thermische Bewegung zur Dissoziation ausreicht.

Das Lösungsverhalten kovalenter Moleküle hängt dagegen von den anziehenden dipolaren Wechselwirkungen zwischen Solvensmolekülen und gelösten Spezies ab. Dabei handelt es sich entweder um attraktive Dipol-Dipol- oder Dispersionswechselwirkungen [1].²

$$E_P = -\frac{2}{3kT} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r^6} \quad (2)$$

$$E_D = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \left(\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \quad (3)$$

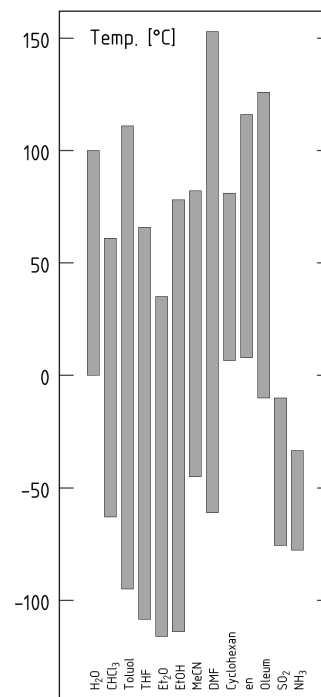


Abb. 1: Flüssige Bereiche in der anorganischen Chemie gebräuchlicher Lösungsmittel.

¹ Coulomb-Anziehung mit der Ladungszahl z_i der Ionen, Elementarladung e , Abstand d und der Dielektrizitätszahl $\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$ des Mediums. ϵ_0 ist die Permittivität des Vakuums.

² Oft werden diese schwachen Wechselwirkungen als Van-der-Waals-Kräfte im weiteren Sinne bezeichnet.

Die Anziehungskraft zwischen zwei Dipolen mit Dipolmoment μ_i im Abstand r erreicht ihr Maximum bei paralleler Ausrichtung beider Momente. Der Ausrichtung der Dipolmomente steht die thermische Bewegung bei $T > 0$ entgegen (vgl. Boltzmann-Term in Gl. 2). Dieser Orientierungseffekt hängt nur von der Temperatur und den beiden Dipolmomenten ab. Spontane Fluktuationen in der Elektronenhülle der Moleküle oder Wechselwirkungen eines unpolaren Moleküls mit einem Dipol bewirken die Induzierung eines entgegengesetzt polarisierten Dipolmoments am unpolaren Teilchen, welches die Ursache für eine attraktive Wechselwirkung ist. Dieser sog. Dispersionseffekt nach P. DEBYE und F. LONDON hängt von der Polarisierbarkeit α_i und den Ionisierungsenergien I_i der beiden Teilchen ab (Gl. 3).

Flüssiges Ammoniak als Reaktionsmedium

	NH ₃	H ₂ O
Sdp. [°C]	−33.4	100
Smp. [°C]	−77.7	0
d [g cm ^{−3}]	0.725	0.95
T_c [°C]	132.4	374.0
p_c [MPa]	11.3	22.1
ΔH_m [kJ]	5.76	6.02
ΔH_v [kJ]	23.35	40.68
η [Pa s]	0.025	0.101
γ [mN m ^{−1}]	42.26	71.97
ϵ_r	26.7	81.7
μ [D]	1.49	1.85
α [Å ³]	2.103	1.501
n (589 nm)	1.325	1.332
IP [eV]	10.2	12.6
pK _w	26.3	14.0

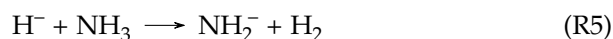
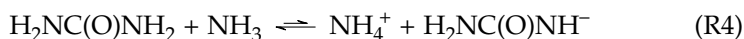
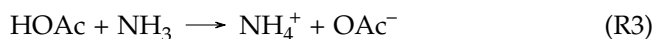
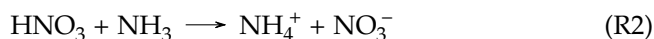
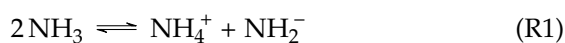
Tab. 1: Physikalische Eigenschaften von Ammoniak und Wasser.

Flüssiges Ammoniak ist wohl viel eingehender untersucht worden als irgendein anderes nichtwässriges Lösungsmittel. Im folgenden Abschnitt sind die wichtigsten Aspekte zusammengestellt, welche den erschöpfenden Behandlungen einschlägiger Monographien [1, 2] entnommen sind. Seit 1864 als W. WEYL zum ersten Mal über die Löslichkeit verschiedener Substanzen in diesem Solvens berichtete [3, 4] und E. C. FRANKLIN und C. A. KRAUS 1889 mit ersten systematischen Untersuchungen begannen, erhält flüssiges Ammoniak als Reaktionsmedium bis heute andauernde Aufmerksamkeit. Seine physikalischen und chemischen Eigenschaften ähneln denen des Wassers mit Ausnahme der Dielektrizitätskonstante, welche erheblich kleiner ist (Tab. 1). Dies bewirkt auf den ersten Blick eine verminderte Fähigkeit, Ionenverbindungen aufzulösen, vor allem solche, die hochgeladene Ionen enthalten. So sind Carbonate, Sulfate und Phosphate in flüssigem Ammoniak praktisch unlöslich.

In einigen Fällen ist die Löslichkeit jedoch besser als man aufgrund der obigen Überlegungen alleine erwarten würde. In diesen Fällen herrscht eine stabilisierende attraktive Wechselwirkung zwischen Ammoniak und den gelösten Spezies vor, die auf zwei Arten möglich wird: Zum einen fungiert das NH₃-Molekül als besserer Komplexligand. Aus diesem Grund lösen sich Übergangsmetallsalze, vor allem jene, welche relativ weiche Metallionen enthalten (z. B. Co³⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Ag⁺ oder Zn²⁺), besser in Ammoniak als in Wasser, da sich sehr stabile Ammin Komplexe $[M(NH_3)_x]^{z+}$ ausbilden. Zum anderen führt die polarisierende Wirkung bei gleichzeitig relativ hoher Polarisierbarkeit des Ammoniakmoleküls im Vergleich zu Wasser zu einer besseren Löslichkeit von weniger polaren Verbindungen.

Der Orientierungseffekt ist in Wasser mehr als doppelt so groß, wohingegen der Dispersionseffekt nur etwa halb so groß ist wie bei Ammoniak. Während das anziehende Potenzial von Wasser hauptsächlich über den Orientierungseffekt, d. h. durch sein Dipolmoment dominiert wird, bewirkt die höhere Polarisierbarkeit des Ammoniakmoleküls, dass hier Orientierungs- und Dispersionseffekt gleichrangig auftreten. Das bedeutet, dass Ammoniak im Vergleich zu Wasser für sehr polare Verbindungen zwar nicht das bessere Lösungsmittel ist, wohl aber lösen sich weniger polare Substanzen besser in Ammoniak als in Wasser. Auch ionische Verbindungen mit großen polarisierbaren Ionen (z. B. Γ^- oder SCN^-) sind deshalb gut löslich, obwohl Dispersionskräfte bei der Lösungsschemie von Ionen normalerweise eine untergeordnete Rolle spielen.

WIE IN WASSER existiert auch in flüssigem Ammoniak ein auf der Auto-protolyse basierendes Säure-Base-System nach Brønsted (Rkt. R1). Dabei wirken das Ammoniumion NH_4^+ als Säure und das Amidion NH_2^- als Base. Ammoniak weist jedoch eine größere Neigung zur Aufnahme und eine geringere Neigung zur Abgabe von Protonen auf. Diese im Vergleich zu Wasser größere Basizität des Ammoniaks äußert sich in einem Nivellierungseffekt: Alle Säuren, die im wässrigen System als starke Säuren auftreten (Rkt. R2), sowie auch einige Säuren, die in Wasser schwach dissoziiert sind (Rkt. R3), reagieren vollständig mit Ammoniak und sind somit starke Säuren in diesem Lösungsmittel. Außerdem können Moleküle, die in Wasser keine sauren Eigenschaften zeigen, in Ammoniak schwache Säuren sein (Rkt. R4). Verbindungen, die in Wasser als Basen gelten, sind in Ammoniak entweder deprotoniert und schwer löslich oder verhalten sich wie schwache Basen. Extrem starke Basen werden jedoch auf die Basenstärke des Amidions nivelliert (Rkt. R5).



Ammoniak ist um den Faktor 10^{12} basischer als Wasser wohingegen seine Acidität um den Faktor 10^{-25} geringer ist. Zusammen mit dem Ionenprodukt aus der Eigendissoziation ergibt sich ein pK_s -Bereich von 12 bis 39, in dem Säurestärken in flüssigem Ammoniak unterscheidbar sind (Abb. 2). Säuren mit einem $\text{pK}_s < 12$ werden in Ammoniak komplett dissoziiert und in ihre jeweiligen Ammoniumsalze überführt. Dabei bedeutet dies keine Dissoziation im Sinne der Bildung unabhängiger Ionen. Im Allgemeinen sind Ionen in flüssigem Ammoniak aufgrund der kleineren Dielektrizitätszahl im Vergleich zu wässrigen Elektrolytlösungen wenig dissoziiert und bilden bevorzugt Ionenpaare.

NEBEN DEN SÄURE-BASE-EIGENSCHAFTEN kann man auch das Redoxverhalten von flüssigem Ammoniak mit dem des Wassers vergleichen, indem sich ebenso eine Spannungsreihe für Redoxpaare aufstellen lässt. Als Bezug dient dabei eine analog konstruierte Normalwasserstoffelektrode (Rkt. R6). Die aufgefundenen elektrochemischen Spannungsreihen für die Lösungsmittel Ammoniak und Wasser stimmen in ihren Tendenzen überein. Aufgrund der unterschiedlichen Stärke der Ionensolvatation mit Ammoniak- und Wassermolekülen ändern sich die Normalpotenziale in beiden Reihen aber unterschiedlich stark. Für das Redoxverhalten von flüssigem Ammoniak ist neben dem Potenzial für die Reduktion unter Wasserstoffbildung auch die Oxidation zu Stickstoff von Bedeutung (Rkt. R7). Wasser ist dagegen viel oxidationsstabiler; die analoge Oxidationsreaktion hat ein Normalpotenzial von $E^0 = 1.229 \text{ V}$.

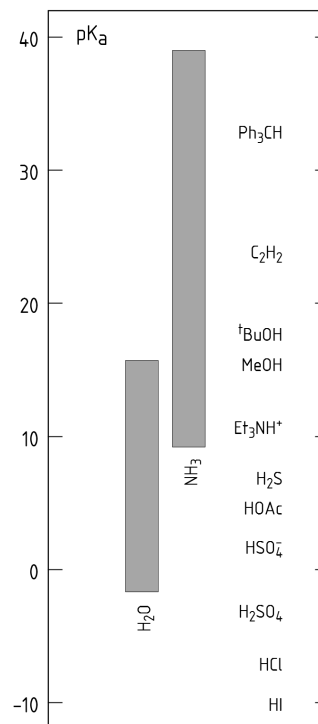


Abb. 2: Bereiche der Säurestärken in Wasser und Ammoniak.

Aus thermodynamischer Sicht stünde also für Redoxreaktionen in flüssigem Ammoniak nur ein Fenster von 0.04 V zur Verfügung, was die Durchführung praktisch unmöglich machen sollte. Tatsächlich sind aber die beiden Reaktionen R6 und R7 stark kinetisch gehemmt. So sind sowohl starke Reduktionsmittel (Alkalimetalle, Silicide, Phosphide, etc.) als auch starke Oxidationsmittel (Hyperoxide, Ozonide, etc.) in flüssigem Ammoniak handhab- und darstellbar.

DIE EXISTENZ DER METALLLÖSUNGEN in flüssigem Ammoniak unterstreicht die inerten Eigenschaften gegenüber starken Reduktionsmitteln. Die Löslichkeit von Alkalimetallen ist dabei erstaunlich hoch und nimmt von Li bis Cs stetig zu.³ Die Alkalimetalllösungen sind im verdünnten Zustand tiefblau, im konzentrierten metallisch bronzefarben; sie sind mehr oder minder elektrisch leitfähig und weisen starken bis verschwindenden Paramagnetismus auf. In solchen Lösungen spielen komplexe chemische Gleichgewichte eine Rolle; im Wesentlichen zeigen aber folgende Gleichungen (Rktn. R8 und R9) die physikalischen Eigenschaften und den präparativen Nutzen der Alkalimetalllösungen in flüssigem Ammoniak. Detaillierte Betrachtungen zur Natur der Metall-Ammoniak-Lösungen finden sich in [5, 6].

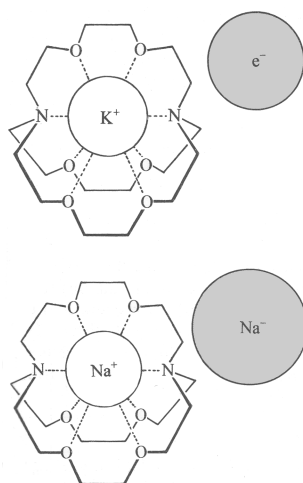
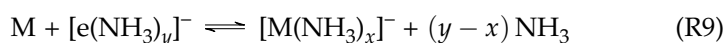
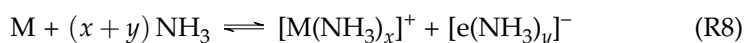


Abb. 3: Schematische Darstellung eines Elektrids (oben) und eines Alkalids (unten). Abb. aus [7]

In verdünnten Ammoniaklösungen verhalten sich die aus den Alkalimetallen gebildeten Kationen $[\text{M}(\text{NH}_3)_x]^+$ und „Anionen“ $[\text{e}(\text{NH}_3)_y]^-$ wie freie Ionen. Die solvatisierten Elektronen führen dabei aufgrund ihrer beachtlichen Ionenradien (bis zu 3.40 Å) zu einer vergleichsweise geringen Dichte der Lösung, aufgrund ihrer breiten Absorptionsbande bei 1500 nm zur leuchtend blauen Farbe, aufgrund ihrer hohen Mobilität zur großen elektrischen Leitfähigkeit und verursachen aufgrund des Elektronenspins den Paramagnetismus der Elektridlösungen. Mit steigender Alkalimetallkonzentration bilden sich zunächst Ionenpaare, die anschließend oligomerisieren, wodurch die Leitfähigkeit sinkt und der Paramagnetismus durch die Paarung der Elektronenspins verschwindet. Die bronzefarbenen Metallidlösungen verhalten sich schließlich wie flüssige Metalle (*extended metals*), was zum Wiederanstieg der Leitfähigkeit und des Paramagnetismus bei sehr hoher Alkalimetallkonzentration führt. Entfernt man das Ammoniak aus den bronzefarbenen Lösungen, erhält man das Alkalimetall unverändert zurück. Bei tiefen Temperaturen lassen sich, ggf. durch Zugabe von chelatisierenden Liganden wie *crypt-222* oder *18-Krone-6*, die als Elektride oder Metallide bezeichneten Salze sogar auskristallisieren.

Charakteristisch für die Lösungen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak ist ihre starke Reduktionskraft. So hat man als Chemiker beinahe das freie Elektron, die hypothetisch allerstärkste Base, als präparatives Hilfsmittel zur Hand. Mit dieser Hilfe lassen sich in jenen Lösungen etwa Übergangsmetallkomplexe in sehr niedrigen und ungewöhnlichen Oxidationsstufen gewinnen (z. B. $\text{Na}_4[\text{Mo}(\text{CO})_4]$, $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4$ oder CsAu), π -Bindungen schrittweise reduzieren (z. B. Darstellung von reinem NaO_2 und Na_2O_2 oder Birch-Reduktionen in der organischen Synthese) und σ -Bindungen reaktiv spalten.

NEBEN DEM DIREKTEN EINFLUSS als Reaktionsmedium spielen die Eigenschaften des Ammoniaks auch eine indirekte Rolle. Viele Verbindungen, die in flüssigem Ammoniak hergestellt werden, kristallisieren in Form von mehr oder weniger solvathaltigen Ammoniakaten aus. Demnach kommt dem Ammoniak zusätzlich strukturelle Bedeutung zu. Dabei dienen Kristallammoniakmoleküle nicht nur zum bloßen Auffüllen von Packungslücken. Seine Lewis-Basizität ermöglicht die Ausbildung von stabilen Ammin-Komplexen mit den vorliegenden Metallkationen. Zusätzlich erlaubt seine Brønsted-Acidität die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, wobei er sowohl als Donor wie als Akzeptor fungieren kann. Durch diese Wechselwirkungen kann Ammoniak Einfluss auf die Stabilität des gebildeten Festkörpers ausüben und somit eine die Struktur mitbestimmende Rolle einnehmen.

Die strukturelle Bedeutung des Ammoniaks stellt bisher innerhalb der anorganischen Festkörperchemie ein relativ unerforschtes Feld dar. Durch trickreiche Methoden zur röntgenografischen Charakterisierung der temperaturempfindlichen Ammoniakate ist es mittlerweile jedoch möglich, die Strukturen genau zu bestimmen und diese Kenntnislücken zu füllen.

Zintl-Phasen & -Ionen

Die Entdeckung und Erforschung der wichtigen Substanzklasse der Zintl-Phasen ist besonders eng mit der präparativen Chemie in flüssigem Ammoniak verbunden.

Nachdem vorerst die Aufklärung der Natur der Elektridlösungen im Vordergrund stand, gelang es M. JOANNIS zwischen 1889 und 1906 erstmals chemische Reaktionen in diesen Lösungen zu beobachten. Dabei berichtete er 1891 bei der Reaktion von Na mit Pb in flüssigem NH_3 über eine Farbänderung der Lösung von Blau nach Dunkelgrün. Durch die Beobachtung JOANNIS' inspiriert, untersuchte E. ZINTL Mitte der 1930er Jahre die Reduktion verschiedener Elemente mit Alkalimetalllösungen in flüssigem Ammoniak mithilfe potentiometrischer Titrations. So konnte er die Grünfärbung auf die Existenz einer stöchiometrisch klar definierten Verbindung Na_4Pb_9 zurückführen, in der ZINTL isolierte Polyplumbidionen Pb_9^{4-} postulierte [8, 9].

Als wichtigstes Ergebnis ist vor allem hervorzuheben, dass die Elemente der 14. bis 17. Gruppe als Anionenbildner wirken, während die Elemente der 11. bis 13. Gruppe unter den gewählten Bedingungen unlösliche Metallphasen ausbilden. Bei den Anionenbildnern treten jedoch nicht nur die isolierten Anionen auf (z. B. P^{3-} oder S^{2-}). Es wird auch eine Mannigfaltigkeit an Polyanionen beobachtet (z. B. P_7^{3-} , P_{11}^{3-} , As_7^{3-} , As_{11}^{3-} , S_3^{2-} oder S_4^{2-}). Die Elemente der Gruppe 14 bilden unter diesen Bedingungen ausschließlich polyanionische Spezies wie Sn_4^{4-} , Sn_9^{4-} , Pb_4^{4-} oder Pb_9^{4-} (Abb. 5). Diese Grenze zwischen den Elementen der Gruppe 13 und 14 wurde später von F. LAVES als Zintl-Grenze bezeichnet [10]. Es zeigt sich, dass salzartige Verbindungen rechts der Zintl-Grenze mit definierter chemischer Zusammensetzung in Strukturtypen (oder deren entsprechenden Antitypen) kristallisieren, welche von Oxiden und Halogeniden bereits bekannt sind. Die metallischen Phasen links der Zintl-Grenze bilden typische Legierungsstrukturen mit zum Teil erheblicher Phasenbreite.



Abb. 4: Eduard Zintl (1898-1941)
(Foto: Universität Freiburg)

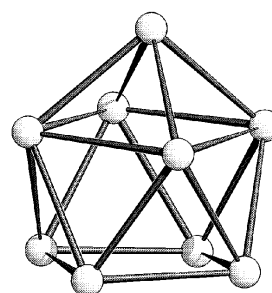


Abb. 5: Struktur der Clusteranionen M_9^{4-} ($\text{M} = \text{Si} - \text{Pb}$).

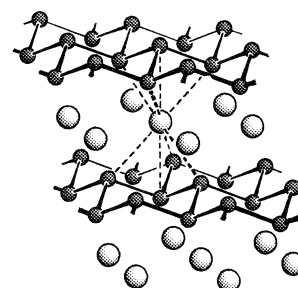
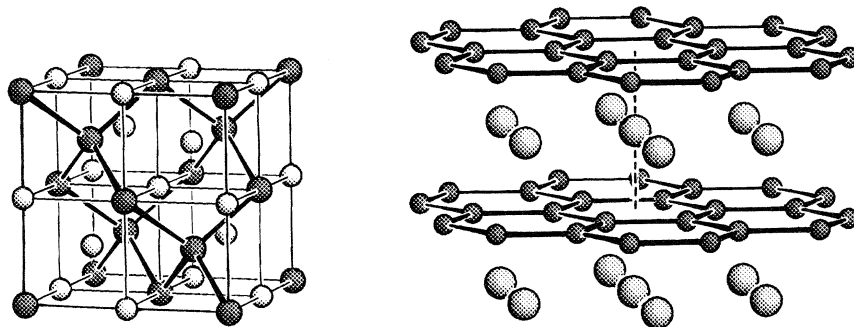


Abb. 6: Zintl-Phase CaSi_2 mit Silicid-Teilstruktur (schwarz) analog den Schichten im grauen Arsen.

Abb. 7: Zintl-Phasen mit kohlenstoffanalogen Strukturen: NaTl (*links*) mit diamantartigem und SrGa_2 (*rechts*) mit graphitartigem Teilgitter.



DIE STRUKTURCHEMISCHEN DEUTUNGEN und Ableitungen ZINTLS – unter Berücksichtigung der Erweiterungen von W. KLEMM – sind bis heute gültige Regeln für das Verständnis von Zintl-Phasen. Durch formalen vollständigen Elektronenübertrag von der elektropositiven Komponente bilden die elektronegativeren Atome eine anionische Teilstruktur aus, welche den Atomordnungen in Elementstrukturen gleicht (Abbn. 6 und 7). Die Zintl-Klemm-Regeln sind daher als Verallgemeinerung der Konzepte der $(8 - N)$ -Regel und der Isosterie auf intermetallische Verbindungen zu verstehen [11]. ZINTLS Gedanke von einer tragenden Teilstruktur mit einem in sich abgeschlossenen System von Atombindungen gilt nach wie vor als Meilenstein für die Deutung des Aufbauprinzips intermetallischer Verbindungen und Legierungsphasen. Ob in den Arbeiten H. G. VON SCHNERINGS über die Natur der homoatomaren Clusterverbindungen [12] oder in den Studien von H. SCHÄFER und B. EISENMANN über ternäre Zintl-Phasen [13], immer einen ZINTLS Regeln das Verständnis dieser immensen Anzahl von Verbindungen durch ihre bestechende Einfachheit im Abzählen von Elektronen.

Chalkogenidometallate der Gruppen 14 & 15

Überblick

Mit der Ausnahme von Kohlenstoff und Stickstoff, die aufgrund ihrer besonderen Affinität zu elektropositiveren als auch zu elektronegativeren Elementen zahlreiche stabile Verbindungen in allen ihnen möglichen Oxidationsstufen eingehen, erreichen die Elemente Si, Ge, Sn und Pb sowie die Elemente P, As, Sb und Bi in Verbindungen mit den elektronegativeren Chalkogenen meist die stabile Oxidationsstufe +IV bzw. +III und +V, welche sich erwartungsgemäß aus der Valenzelektronenkonfiguration der Elemente der 14. und 15. Gruppe ableiten lässt. Von oben nach unten nimmt dabei aber die Stabilität der Oxidationsstufe +II bzw. +III zu, weshalb Pb(II)- und Bi(III)-Verbindungen wesentlich stabiler sind als Verbindungen mit vierwertigem Pb und fünfwertigem Bi. Dieses Phänomen wird auch oft als „Effekt des inerten Elektronenpaares“ bezeichnet, welcher diese Beständigkeit auf die stabile s^2 -Konfiguration am Metall zurückführt.

In Tab. 2 sind die binären Chalkogenide der Elemente Si, Ge, Sn und Pb zusammengestellt [7]. Ausgehend von den binären Dichalkogeniden der 14. Gruppe lassen sich die nur zu geringem Teil wirklich in Substanz existenten Orthochalkogenidosäuren der Tetrele H_4MQ_4 ($\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$ und $\text{Q} = \text{O, S, Se, Te}$) ableiten, deren Salze allgemein als Chalkogenidometallate der Tetrele bezeichnet werden.

Tab. 2: Binäre Chalkogenide der Gruppe 14 mit Schmelz- oder Zersetzungstemperaturen und Strukturen.

^a	Oxide	Sulfide	Selenide	Telluride
+2	<p>SiO <i>dunkel</i>, Zers. 600 °C polym. Glas (SiO)_x</p> <p>GeO <i>gelb</i>, Zers. 700 °C</p> <p>SnO <i>blauschwarz</i> ^b, Zers. 250 °C PbO-Typ</p> <p>PbO <i>rot</i> ^c, Smp. 897 °C PbO-Typ</p>	<p>SiS <i>rot</i> polym. Glas (SiS)_x</p> <p>GeS <i>grauglänzend</i>, Smp. 530 °C P_x-Struktur</p> <p>SnS <i>blaugrau</i>, Smp. 882 °C NaCl-Typ</p> <p>PbS <i>schwarz</i> ^d, Smp. 1114 °C NaCl-Typ</p>	<p>GeSe <i>schwarzbraun</i>, Smp. 667 °C P_x-Struktur</p> <p>SnSe <i>graublau</i>, Smp. 667 °C P_x-Struktur</p> <p>PbSe <i>grau</i>, Smp. 1065 °C NaCl-Typ</p>	<p>GeTe <i>dunkel</i>, Smp. 725 °C As_x-Struktur</p> <p>SnTe <i>dunkel</i> NaCl-Typ</p> <p>PbTe <i>silbergrau</i>, Smp. 917 °C NaCl-Typ</p>
+2.6	<p>Sn₃O₄ Pb₃O₄ ^e</p>			
+3		Sn ₂ S ₃ ^f		<p>Si₂Te₃ <i>rot</i> Raumstruktur (Si-Si)</p>
+4	<p>SiO₂ <i>farblos</i>, Smp. 1705 °C Raumstruktur</p> <p>GeO₂ <i>farblos</i> ^g, Smp. 1086 °C TiO₂-Struktur</p> <p>SnO₂ <i>farblos</i>, Smp. 1630 °C TiO₂-Struktur</p> <p>PbO₂ <i>dunkelbraun</i> ⁱ, Zers. 290 °C TiO₂-Struktur</p>	<p>SiS₂ <i>farblos</i>, Smp. 1090 °C Faserstruktur</p> <p>GeS₂ <i>farblos</i> ^h, Smp. 800 °C Raumstruktur</p> <p>SnS₂ <i>goldglänzend</i>, Zers. 600 °C CdI₂-Typ</p> <p>PbS₂ <i>tieftrot</i> ^{j,k} CdI₂-Typ</p>	<p>SiSe₂ <i>farblos</i> SiS₂-Typ</p> <p>GeSe₂ <i>orange</i>, Smp. 707 °C Raumstruktur(?)</p> <p>SnSe₂ <i>dunkel</i>, Smp. 625 °C CdI₂-Typ</p> <p>PbSe₂ instabil, PbSe + Se</p>	<p>PbTe₂ instabil, PbTe + Te</p>

^aOxidationszahlen

^bstabile α-Form; metastabile β-Form: *rot*

^cstabile Form; metastabile Form: *gelb*, verzerrte PbO-Struktur

^dPulverform; kristalline Form: *silberglänzend*

^ePb₂^{II}Pb^{IV}O₄: *rot*, Smp. 830 °C

^fSn^{II}Sn^{IV}S₃: *schwarzglänzend*, Zers. 760 °C

^gstabile Rutilform; metastabile Quarzform: *farblos*, Smp. 1115 °C

^hstabile α-Form; metastabile β-, γ- und δ-Form

ⁱstabile α-Form; metastabile β-Form (unter Druck), *schwarz*

^jPulverform; kristalline Form: *schwarzglänzend*

^knur unter Druck stabil, Zerfall in PbS und S

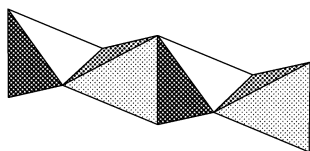


Abb. 8: Tetraederketten in α - SiS_2 .

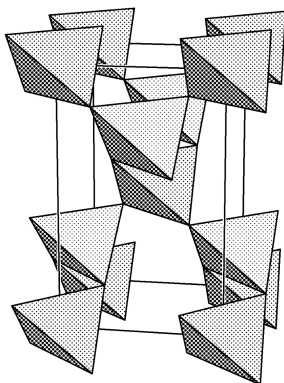


Abb. 9: Kristallstruktur von β - SiS_2 .

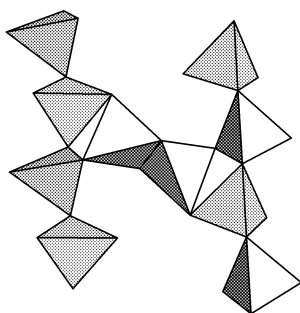


Abb. 10: Ausschnitt der Schichtstruktur von β - GeS_2 .

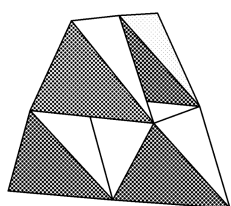


Abb. 11: Ge_4S_{10} -Einheiten aus der Struktur von δ - GeS_2 .

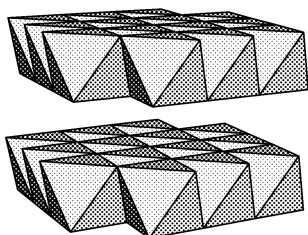


Abb. 12: Oktaederschichten in trigonalem SnS_2 (CdI_2 -Typ).

Trotz der angesprochenen Stabilität von vierwertigen Verbindungen der Tetrele führen Tendenzen wie die Präferenz der Elemente der 2. Periode zur Ausbildung von p_π - p_π -Doppelbindungen, neben der Abnahme der Elektronegativität und Zunahme des Ionenradius von oben nach unten, zu einem Bruch in der Reihe der Strukturtypen und der chemischen Eigenschaften von Chalkogenverbindungen der Tetrele ab Si. Dies lässt sich besonders schön am Beispiel der Disulfide der 14. Gruppe zeigen [14].

Für das Element Kohlenstoff ist das entsprechende Sulfid bei Raumtemperatur flüssig. Die Struktur besteht aus einem Kohlenstoffatom, das über zwei Doppelbindungen mit zwei Schwefelatomen verbunden ist und dadurch ein lineares CS_2 -Molekül bildet.

Das Disulfid des Siliciums SiS_2 existiert in zwei Modifikationen: Bei Raumtemperatur bildet es unendliche Ketten von kantenverknüpften SiS_4 -Tetraedern (Abb. 8), die sich parallel zu einer Faserstruktur in der orthorhombischen Raumgruppe $Ibam$ anordnen [15]. Dabei werden die einzelnen Stränge nur durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten. Die Struktur dieser faserförmigen Modifikation konnte bereits von E. ZINTL und K. LOOSEN aufgeklärt werden [16, 17]. Bei hohen Drücken und Temperaturen besteht die Struktur des β - SiS_2 , welches in der tetragonalen Raumgruppe $I4_2d$ kristallisiert [18], aus einer dreidimensionalen Verknüpfung von Tetraedern über alle vier Ecken (Abb. 9).

Vom Disulfid des Germaniums sind vier Modifikationen bekannt. Während die monokline Tieftemperaturform α - GeS_2 [19] in der Raumgruppe Pc dem β - SiS_2 strukturell ähnelt und die cristobalit-ähnliche Hochdruckmodifikation γ - GeS_2 [18] sogar in einer isotypen Struktur kristallisiert, liegt in der monoklinen Hochtemperaturmodifikation β - GeS_2 mit der Raumgruppe $P2_1/c$ eine ausgeprägte Schichtstruktur vor [20]. Die GeS_4 -Tetraeder sind dabei in Form verdrehter, eckenverknüpfter Zweiereinfachketten angeordnet, die ihrerseits durch kantenverknüpfte Ge_2S_6 -Einheiten vernetzt werden (Abb. 10). In dem durch Niedertemperatursynthese dargestellten δ - GeS_2 , das in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/acd$ kristallisiert, erfolgt die Ausbildung einer ausgedehnten dreidimensionalen Gerüststruktur durch Verknüpfung von Ge_4S_{10} -Einheiten über gemeinsame Ecken der terminalen Schwefelatome [21] (Abb. 11).

Im Falle des Zinns kristallisiert das SnS_2 mit der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ [22] im CdI_2 -Strukturtyp, einer typischen Schichtstruktur aus kantenverknüpften SnS_6 -Oktaedern (Abb. 12).

Man kann daher gut den sukzessiven Übergang von der kovalenten Bindung mit ausgeprägtem π -Charakter (C-S) zu schwächer kovalenten Bindungen mit zunehmendem ionischen Anteil (Si-S, Ge-S und Sn-S) erkennen. Damit einhergehend beobachtet man einen Wechsel von der molekularen Struktur (CS_2) zu mehrdimensionalen Strukturen (SiS_2 , GeS_2 und SnS_2), in denen mit steigender Größe des Metallatoms auch die Koordination steigt (Koordinationszahl 4 für SiS_2 , GeS_2 und Koordinationszahl 6 für SnS_2).

Ganz analog lassen sich die Chalkogenide der 15. Gruppe ebenso als Säureanhydride verstehen, welche mit Alkalien unter Bildung von Chalkogenidometallaten reagieren. In Tab. 3 sind die binären Chalkogenide der Elemente P, As, Sb und Bi zusammengefasst [7]. Im Gegensatz zu den Tetrelechalkogeniden, die bis auf CS_2 allesamt ausgedehnte Strukturen ausbilden, finden sich unter den Chalkogeniden von P und As gleichermaßen niedermolekulare Spezies.

Tab. 3: Hoch- und **niedermolekulare** Chalkogenide der Gruppe 15.

^a	Oxide	Sulfide	Selenide	Telluride
< +3		P₄S_{2,3,4,5} <i>gelb^{bc}</i>	P₄Se_{3,4,5} <i>orangerot^{cd}</i>	
		As₄S_{3,4,5} <i>orange/rot^e</i>	As₄Se_{3,4} <i>rot</i>	AsSe Smp. 300 °C
	BiO		BiSe	AsTe Smp. 362 °C
+3	P₄O₆ <i>farblos</i> , Smp. 24 °C	P₄S₆ <i>gelb^f</i>	P₂Se₅ <i>schwarz</i>	
	As₂O₃ <i>farblos</i> Smp. 313 °C	As₄O₆ <i>farblos</i> Smp. 278 °C	As₂S₃ <i>gelb^g</i> Smp. 320 °C	As₂Se₃ <i>braun</i> Smp. 380 °C
	Sb₂O₃ <i>farblos</i> Smp. 655 °C	Sb₄O₆ <i>farblos</i> Smp. 570 °C	Sb₂S₃ <i>schwarzgrau</i> Smp. 546 °C	Sb₂Se₃ <i>grau</i> Smp. 612 °C
	Bi₂O₃ <i>gelb^h</i> , Smp. 825 °C	Bi₂S₃ <i>grauⁱ</i> , Smp. 850 °C	Bi₂Se₃ <i>schwarz</i> , Smp. 706 °C	As₂Te₃ <i>grau</i> Smp. 360 °C
„+4“	P₄O_{7,8,9} <i>farblos^j</i>	P₄S_{7,8,9} <i>gelb^k</i>		Sb₂Te₃ <i>grau</i> Smp. 620 °C
	As₂O₄ <i>farblos^l</i>			Bi₂Te₃ <i>grau</i> , Smp. 585 °C
	Sb₂O₄ <i>gelblich^l</i>	Bi₂O₄ <i>orange^l</i>	Sb₂S₄ <i>gelb^l</i>	Bi₂S₄ <i>grau^l</i>
+5	P₂O₅ <i>farblos</i> Smp. 580 °C	P₄O₁₀ <i>farblos</i> Subl. 359 °C	P₄S₁₀ <i>gelb</i> Smp. 288 °C	P₂S₇ <i>gelb</i> Smp. 288 °C
	As₂O₅ <i>farblos</i> Zers. 315 °C		As₂S₅ <i>gelb</i> Zers. 95 °C	As₂Se₅ <i>schwarz</i>
	Sb₂O₅ <i>gelb</i> , Zers. 300 °C		Sb₂S₅ (?) <i>orange</i> , Zers. 135 °C	Sb₂Se₅ (?)
	Bi₂O₅ <i>braun^m</i> , Zers. 135 °C			

^aOxidationszahlen^bP₄S₃ (Smp. 174 °C); P₄S₄: α-, β- (Smp. 230 °C), γ-Form; P₄S₅: α-, β-, γ-Form.^cAuch: P₄O_nS_{10-n} (n = 1 – 9), P₄O₆Se_n (n = 1 – 4), P₄S_nSe_{3-n} (n = 1,2), P₄S_nTe_{3-n} (n = 1,2)^dP₄Se₃ (Smp. 246 °C); P₄Se₄, P₄Se₅: *tieftrot*, polym. bei >20 °C^eAs₄S₃: α-, β-Form; As₄S₄ (Smp. 307 °C): α-, β-, γ-Form;^fα-, β-, γ-, δ-, ε-Form^gstabile Form; metastabile Form: *rot*^hstabile α-Form; δ-Form: *rotbraun*; metastabile β-, γ-Formⁱamorphe Form: *braun*^jAußerdem: Dimer (P₄O₇)₂ = P₈O₁₄^kP₄S₇ (Smp. 308 °C): α-, β-, γ-, δ-Form; P₄S₈: α-, β-, γ-Form; P₄S₉: α-, β-Form.^lM^{III}M^VQ₄ (M = As,Sb,Bi; Q = O,S)^mα-Form: *graubraun*; β- und γ-Form: *dunkelbraun*; δ-Form: *hellrot*

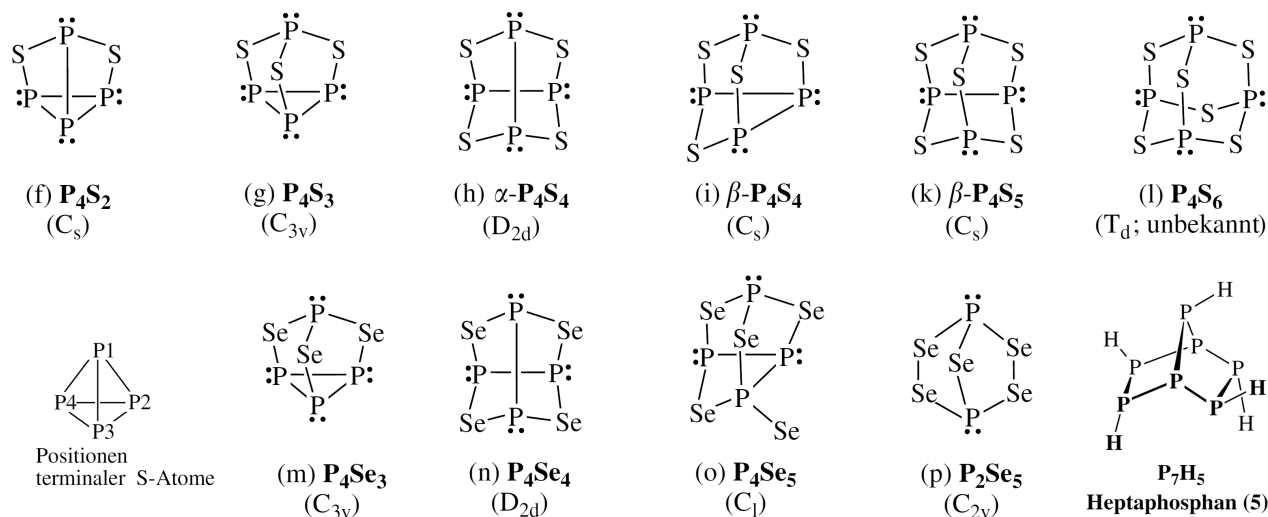


Abb. 13: Strukturformeln von Phosphorsulfiden und -seleniden (mit Symmetrie) [7]. Folgende 23 Phosphorsulfide sind bisher bekannt (bzgl. Positionen terminaler S-Atome vgl. P_4 -Formel unten links): P_4S_2 (f); P_4S_3 (g); P_4S_4 : α -, β -, γ -Form (h, i, g+S2); P_4S_5 : α -, β -, γ -Form (i+S2, k, i+S1); P_4S_6 : α -, β -, γ -, δ -, ϵ -Form (i+S2/3, k+S1, i+S3/4, k+S3, h+S1/3); P_4S_7 : α -, β -, γ -, δ -Form (k+S1/3, k+S2/4, k+S1/2, l+S1); P_4S_8 : α -, β -, γ -Form (l+S1/2, k+S1/2/3, k+S1/2/4); P_4S_9 : α -, β -Form (l+S1/2/3, k+S1/2/3/4); P_4S_{10} (l+S1/2/3/4).

Die molekularen Strukturen der Phosphorsulfide P_4Q_n ($n = 2 - 10$) leiten sich vom Tetraphosphorhexasulfid P_4S_6 ab (Abb. 13), dessen Existenz bis dato noch nicht nachgewiesen werden konnte. Die schwefelreicheren Verbindungen P_4S_7 , P_4S_8 , P_4S_9 und P_4S_{10} gehen aus P_4S_6 durch exocyclische Addition von Schwefelatomen an die freien Elektronenpaare der Phosphoratome hervor, während die schwefelärmeren Spezies P_4S_5 , P_4S_4 , P_4S_3 und P_4S_2 durch Eliminierung von endocyclischen Schwefelatomen aus den P-S-P-Brücken resultieren. Gemäß der Abnahme der Oxidationskraft der Chalkogene von O bis Te, nimmt P in den Phosphorseleniden maximal die Oxidationsstufe +III ein. So weist das P_2Se_5 nicht den Bau des analogen Phosphoroxids oder -sulfids gleicher Stöchiometrie auf, sondern leitet sich vom Heptaphosphan(5) P_7H_5 durch isosteren Ersatz alle PH-Gruppen durch Se-Atome ab. Die weiteren Selenide P_4Se_3 , P_4Se_4 , P_4Se_5 sind analog bestimmter Formen der Sulfide gleicher Zusammensetzung gebaut (Abb. 13).

Niedermolekulare Pnicogenchalkogenide weisen den gleichen Aufbau wie die entsprechend zusammengesetzten Phosphorchalkogenide auf und kommen de facto nur noch bei den Arsenverbindungen vor. Antimon- und Bismutchalkogenide sind typische hochmolekulare Festkörper, welche vielfach Schichtstrukturen ausbilden. Die ausgeprägte Tendenz des Arsens zur Bildung molekularer Chalkogenide zeigt sich schon allein im natürlichen Vorkommen von As_4S_3 (Dimorphit) und As_4S_4 (Realgar), zwei der wenigen Beispiele von Mineralen mit niedermolekularem Aufbau. In der Struktur des Realgars bilden die vier S-Atome ein Quadrat, das von zwei As_2 -Hanteln kreuzweise oben und unten überkappt wird. Somit entsteht ein gemischter Cluster aus Elementen der Gruppe 14 und 15.

Die strukturchemischen Prinzipien der Elemente und Zintl-Phasen von Phosphor und Arsen setzen sich in der Chemie der Chalkogenide und Chalkogenidometallate fort. Der Übergang zwischen Zintl-Ionen auf der einen und klassischen Komplexionen auf der anderen Seite ist dabei fließend. Allgemein werden sie daher in der Literatur oft als gemischte 15/16 Cluster bezeichnet [23], wobei mit dem Begriff Cluster der molekulare Bau betont werden soll.

DAS IN LETZTERER ZEIT steigende Interesse an der Präparation von Chalkogenidometallaten der Elemente der 14. und 15. Gruppe ist primär im enormen technischen Potenzial von Festkörpermateriale mit gleichmäßig verteilten Poren und Kavitäten begründet [24–30]. Da die ausgedehnte Klasse der Minerale vom Zeolith-Typ mit ihren eckenverknüpften tetraedrischen SiO_4 - und AlO_4 -Baueinheiten als natürliche Prototypen zur Verfügung standen, wurde zunächst versucht, über strukturdirigierende Synthesen oder Substitution von Si und Al durch andere Hauptgruppen- oder Übergangsmetalle neue Aluminosilicate herzustellen. Obwohl die Bedeutung der Chalkogenide in optoelektronischen Materialien bekannt war, dauerte es relativ lange, bis systematische Materialentwicklung für multifunktionale Anwendungen durch den Austausch von Gerüstsauerstoffatomen durch ihre höheren Homologe S, Se und Te durchgeführt wurden. Maßgeblich hat die traditionelle Überbewertung von keramischen Synthesemethoden, die in der Regel thermodynamisch stabile Phasen hoher Dichte erzeugen, hierzu beigetragen. Dagegen liefern milde solvothermale Synthesen oft metastabile offene Strukturen, in denen diskrete molekulare Baueinheiten wie Ringe oder Ketten intakt bleiben.

PIONIERARBEIT AUF DEM GEBIET der Chalkogenidometallate leisteten B. KREBS ET AL. 1970 bis 1987 [31] durch Arbeiten zur Isolation von hydratisierten Orthochalkogenidometallaten $\text{A}_4\text{MQ}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) aus wässrigen Lösungen bei Raumtemperatur durch nukleophilen Angriff der entsprechenden Chalkogenide an die Gruppe 14 Dichalkogenide MQ_2 [32, 33]. Die tetraedrischen Anionen sind nur bei hohen pH-Werten stabil und kondensieren bei Erniedrigung des pH-Wertes zu mehrkernigen Einheiten $\text{M}_2\text{Q}_6^{4-}$ [34, 35], $\text{M}_2\text{Q}_7^{6-}$ [36] oder $\text{M}_4\text{Q}_{10}^{4-}$ [37, 38]. Obwohl polymere Anionen wie $[\text{SnS}_3]^{2-}$ in $\text{K}_2\text{SnS}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [39] oder $[\text{MnGe}_4\text{S}_{10}]^{2-}$ in $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{MnGe}_4\text{S}_{10}]$ [40] isoliert werden konnten, erfordert die Synthese von ketten-, schicht- oder netzwerkartigen Chalkogenidometallaten in der Regel milde solvothermale Bedingungen (Temp. 120 °C bis 200 °C). Etwa zur gleichen Zeit gelang es M. MAURIN und M. RIBES ET AL., zahlreiche Thiometallate darzustellen [14]. Dabei wurden die Strukturprinzipien der Chalkogenidometallate aus wässriger Lösung für Verbindungen wie z. B. $\text{Na}_4\text{M}_4\text{S}_{10}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$) [41] oder PbGeS_3 [42], die durch Hochtemperatursynthesen dargestellt wurden, bestätigt. Auch H. SCHÄFER ET AL. konnten zum Teil schon aus Lösung bekannte Chalkogenidogermanate über klassische Hochtemperatursynthesen gewinnen und strukturell charakterisieren. [43, 44].

Im Gegensatz dazu kommen Chalkogenidoarsenate sowie die meist isotyp kristallisierenden Antimonverbindungen in der Natur in Form von technisch wichtigen Mineralen vor. Dabei handelt es sich aufgrund der Abundanz des Schwefels und der Thiophilie des Arsens bzw. Antimons hauptsächlich um Thiometallate. Ihre Bedeutung ist derart groß, dass sie in der mineralogischen Systematik als sogenannte Sulfosalze⁴ eine eigene Unterabteilung bilden. Als Gegenionen dienen meist weiche Metallkationen wie Cu^+ , Ag^+ oder Pb^{2+} . Zu den Vertreter mit tetraedrischen Anionen gehören z. B. Enargit (Cu_3AsS_4) und Famatinit (Cu_3SbS_4), welche technische Kupferquellen darstellen. Trigonal-pyramidale Thiopnicogenate liegen beispielsweise in den häufig vorkommenden Silbererzen Proustite (Ag_3AsS_3) und Pyrargyrit (Ag_3SbS_3) vor. Im Rahmen der geologischen Entstehungsprozesse sind diese Minerale in der hydrothermalen Phase entstanden.

⁴ Die seltener vorkommenden Oxidometallate kristallisieren isotyp zu den Phosphaten und werden jener Mineraliengruppe zugeordnet.

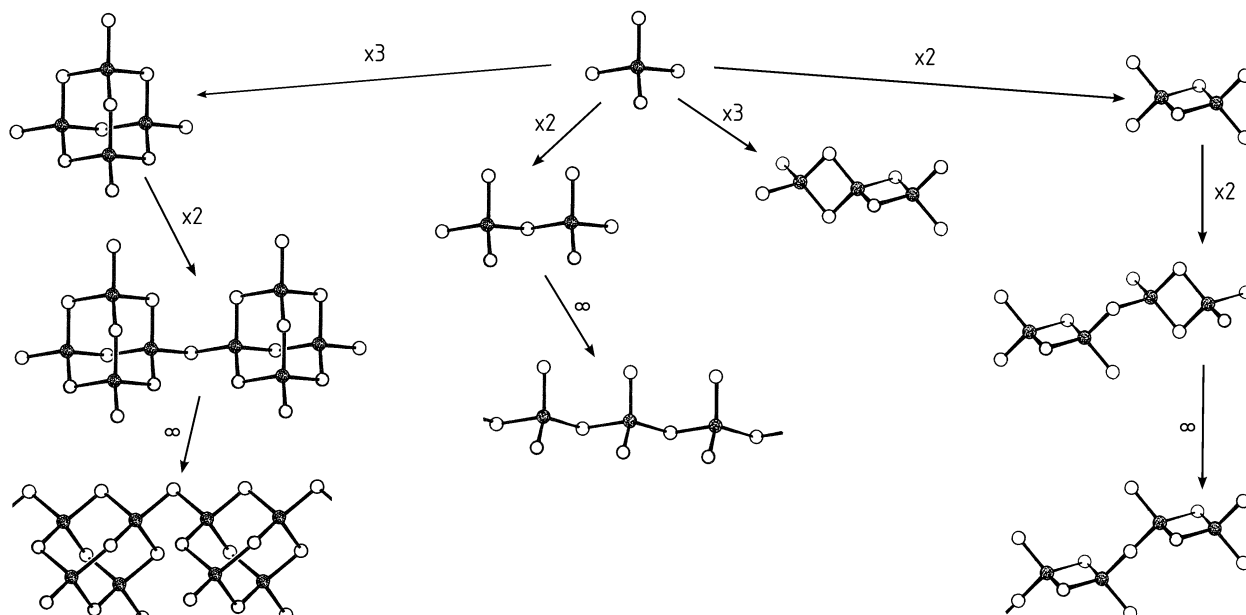


Abb. 14: Anionische Baueinheiten in Chalkogenidometallaten(IV) der Gruppe 14. Metall- (schwarz) und Chalkogenatome (weiß) bilden tetraedrische Baueinheiten, die zu oligomeren und polymeren Strukturen verknüpft sind.

Das erste synthetisch erhaltene Chalkogenidometallat der Gruppe 15 findet sich in der Literatur unter $\text{Na}_3[\text{SbS}_4] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, nach seinem Entdecker auch Schlipptesches Salz genannt. Dieses wurde ebenso wie einige weitere Thio- und Selenidoarsenate bzw. -antimonate durch Umsetzungen in wässriger Lösung erhalten. Exemplarisch seien hier $\text{Na}_3[\text{AsS}_4] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_3[\text{AsS}_4]$ angeführt. In jüngerer Zeit wurden weitere Präparationsmethoden zur Synthese solcher Verbindungen verwendet, wie methanolothermale Umsetzungen oder Arbeiten in überkritischem Ammoniak und Ethylendiamin. Solvensfreie Routen wurden ebenfalls erfolgreich durch festkörperchemische Reaktionen bei höheren Temperaturen beschritten.

Mittlerweile ist eine immense Vielfalt an Chalkogenidometallaten bekannt [45, 46]. Neben den bereits erwähnten Zielen der Chalkogenidometallatchemie richten aktuelle Untersuchungen ihren Fokus auf die Eigenschaften der ausgedehnten anionischen Strukturen als Liganden für Übergangsmetallkomplexe. Dabei treten neuartige, faszinierende Struktur motive zu Tage, die so vielseitig wie ihre präparativen Zugänge sind [47–49]. Daneben dienen bekannte Struktur motive der Chalkogenidometallate als Grundlage für den Einbau von Seltenerdelementen, wodurch elektronische und magnetische Eigenschaften gezielt verändert werden können [50, 51].

Strukturchemie

Für eine ausführliche Behandlung der Chalkogenidometallate der schwereren Elemente der Gruppen 14 und 15 sei auf die umfangreichen Übersichtsartikel von W. S. SHELDRIK ET AL. [45, 46] verwiesen. Im Folgenden soll lediglich ein kurzer Überblick über die strukturchemischen Aspekte in der Chemie der Chalkogenidometallate gegeben werden. Der Fokus des folgenden Abschnitts liegt dabei auf den grundlegenden strukturchemischen Prinzipien und den Gemeinsamkeiten und Unterschieden zur Strukturchemie verwandter Verbindungsklassen.

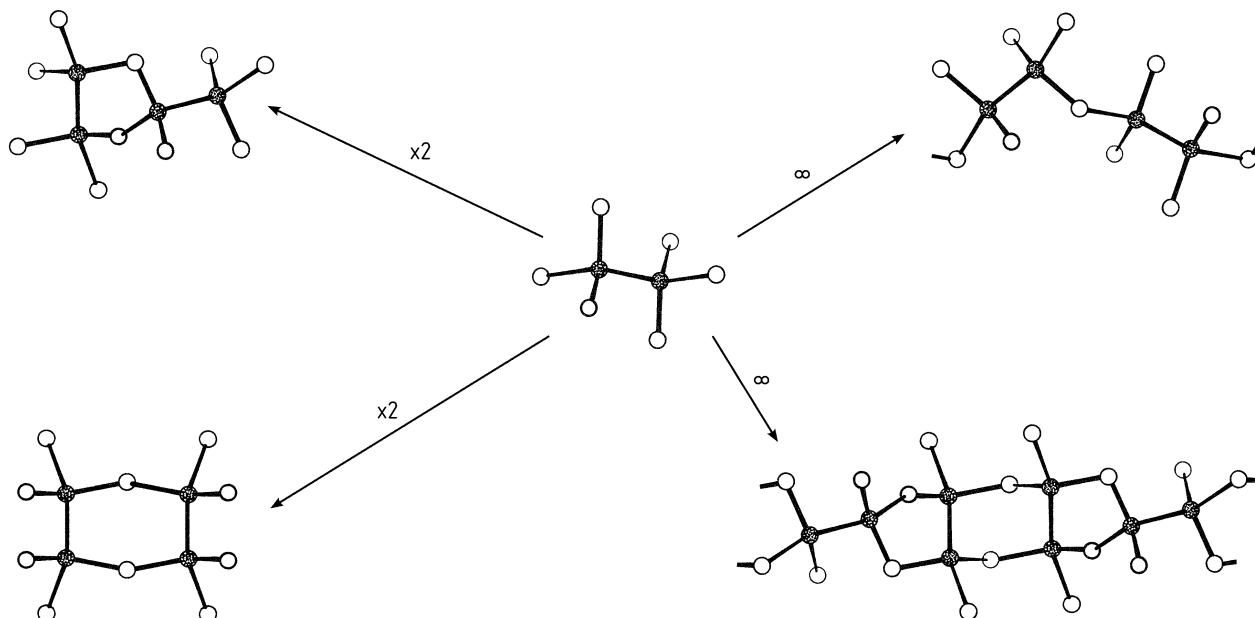


Abb. 15: Anionische Baueinheiten in Chalkogenidometallaten(III) der Gruppe 14. Metall- (schwarz) und Chalkogenatome (weiß) bilden dimere Einheiten, welche zu oligomeren und polymeren Strukturen verknüpft werden.

Die strukturellen Prinzipien, die sich in den vielseitigen Strukturen der Chalkogenidometallate von Si, Ge und Sn zeigen, liegen schon den bereits angesprochenen binären Elementchalkogeniden zu Grunde. Das ubiquitäre Auftreten von MQ_4 -Tetraedern setzt sich in der Architektur der Chalkogenidometallate fort. Dabei besitzen die tetraedrisch aufgebauten Orthoanionen MQ_4^{4-} ($\text{M} = \text{Si} - \text{Sn}$, $\text{Q} = \text{S} - \text{Te}$) die typische Eigenschaft, durch Ecken- oder Kantenverknüpfung mehrkernige oligomere und polymere Einheiten zu bilden (Abb. 14).

Durch Kondensation zweier oder mehrerer tetraedrischer Baueinheiten über gemeinsame Ecken resultieren charakteristische Spezies, wie bspw. $\text{M}_2\text{Q}_7^{6-}$, $\text{M}_4\text{Q}_{10}^{4-}$ und $\text{M}_8\text{Q}_{19}^{6-}$ oder polymere Formen ${}^1[\text{MQ}_3]^{2-}$, die auch aus der Strukturchemie der Oxidosilicate bekannt sind. Während in der Chemie der Oxidosilicate niemals kantenverknüpfte Strukturen auftreten, macht diese Möglichkeit bei der Bildung kondensierter Spezies gerade die interessante strukturelle Vielfalt der Chalkogenidometallate der schwereren Chalkogene aus. Neben Anionen wie $\text{M}_2\text{Q}_6^{4-}$, $\text{M}_3\text{Q}_8^{4-}$ und $\text{M}_4\text{Q}_{11}^{6-}$, sowie den polymeren Anionen ${}^1[\text{M}_2\text{Q}_5]^{2-}$, ${}^\infty[\text{M}_4\text{Q}_9]^{2-}$ und ${}^1[\text{M}_3\text{Q}_7]^{2-}$, treten auch Verbindungen wie MQ_5^{4-} , MQ_6^{4-} , $\text{M}_2\text{Q}_8^{6-}$, $\text{M}_2\text{Q}_8^{4-}$, $\text{M}_2\text{Q}_7^{4-}$ oder auch ${}^1[\text{MQ}_4]^{2-}$ und ${}^\infty[\text{MQ}_5]^{2-}$ auf, welche zusätzlich Dichalkogenidgruppen enthalten.

Ebenfalls nicht aus der Oxidosilicatechemie bekannt sind Struktur motive mit der Oxidationsstufe +III am Metall der 14. Gruppe. Die Chalkogenidometallate(III) enthalten aufgrund ihrer M-M-Bindung die ethanförmige Baueinheit $\text{M}_2\text{Q}_6^{6-}$. Zudem entstehen durch Kondensation ausgedehntere Strukturen wie $\text{M}_4\text{Q}_{10}^{8-}$, ${}^1[\text{M}_2\text{Q}_5]^{4-}$ und ${}^\infty[\text{M}_6\text{Q}_{12}]^{6-}$ (Abb. 15). Durch die Fähigkeit des Zinns, höhere Koordinationszahlen als 4 zu erreichen, sind die Strukturen der Chalkogenidostannate wesentlich vielseitiger. Neben trigonal-bipyramidalen Einheiten werden auch offene, würfelförmige Koordinationsumgebungen erreicht. Diese beiden charakteristischen Struktur motive ermöglichen erst die Ausbildung zwei- und dreidimensionaler anionischer Netzwerke im Festkörper.

Nur eine kleine Zahl an Chalkogenidometallaten(II) von Zinn und Blei sind bekannt. Aufgrund des sterischen Raumananspruches des freien Elektronenpaares am Metall mit Oxidationsstufe +II treten in diesen Verbindungen trigonal-pyramidale MQ_3^{4-} - und trigonal-bipyramidale $\text{M}_2\text{Q}_3^{2-}$ -Anionen auf ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$; $\text{Q} = \text{Se}, \text{Te}$). Da die Löslichkeit der binären Chalkogenide, welche als Ausgangspunkt für die Synthese dienen, in den gängigen Lösungsmitteln sehr schlecht bis inexistent ist, waren Darstellungsversuche selten erfolgreich. Traditionelle keramische Synthesemethoden führen zu thermodynamisch stabilen Phasen mit simpler Struktur und hoher Dichte. Erst die Verwendung von flüssigem Ammoniak macht systematische Untersuchungen dieser empfindlichen Verbindungen möglich [52]. Daneben existieren auch gemischtvalente Thiometallate von Ge und Sn. Darin finden sich pseudotetraedrische MQ_3 -Einheiten, die denen der Chalkogenidoarsenate ähneln. Im Falle der Stannate treten dabei oft auch pseudo-trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebungen am Sn auf, die durch sekundäre Kontakte zu Schwefelatomen gebildet werden.

Adamantan-analoge Strukturen finden sich auch bei den Sesquichalkogenidometallaten $(\text{RM})_4\text{Q}_6$ ($\text{M} = \text{Si} - \text{Sn}$ und $\text{Q} = \text{O} - \text{Se}$) wieder, wobei der sterische Einfluss des organischen Restes R ($\text{R} = \text{Me}, n\text{-Bu}, t\text{-Bu}, \text{Ph}, \text{tris}, \text{thexyl}$)⁵ entscheidend zur Stabilität der Struktur beiträgt [53, 54]. So treten bei Silicaten und Germanaten mit sperrigen organischen Resten doppeldeckerförmige Strukturen auf, welche sich zum Teil bei höheren Temperaturen in die adamantan-analoge Form umwandeln [55, 56]. Daneben existieren Spezies $(\text{RM})_4\text{Q}_5$ mit Noradamantan- sowie $(\text{RM})_4\text{Q}_4$ mit Bisnoradamantankäfigen, die auch mit gemischten Elementen der Gruppe 14 als Heteroform auftreten [57]. Letztere scheinen aber nur aufgrund der sterischen Abschirmung kinetisch stabil, da sie in den analogen, rein anorganischen Chalkogenidometallaten nicht beobachtbar sind.

DIE STRUKTURCHEMIE DER CHALKOGENIDOARSENATE kann hinsichtlich folgender Gesichtspunkte beschrieben und geordnet werden. Mononukleare Chalkogenidoarsenate enthalten dreifach negativ geladene anionische Baueinheiten, welche entweder im Fall der Trichalkogenidoarsenate(III) trigonal-pyramidale Strukturen AsQ_3^{3-} ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) bilden oder im Fall der Tetrachalkogenidoarsenate(V) tetraedrische Strukturen AsQ_4^{3-} ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) aufweisen. Eine Verknüpfung dieser Baugruppen findet im Festkörper durch Wechselwirkungen mit den vorhandenen Kationen statt.

Kondensation der Anionen über gemeinsame Chalkogenatome zu ausgedehnten Einheiten wird ausschließlich bei As(III)-Verbindungen beobachtet. Auf Grund der geringeren Stabilität der Oxidationsstufe +V bei Arsen liegt dieses in mehrkernigen Chalkogenidoarsenaten ausschließlich in der Oxidationsstufe +III bzw. bei Anwesenheit von As-As-Bindungen kleiner als +III vor. Die Zuordnung von Oxidationszahlen besitzt allerdings wegen der geringen Elektronegativitätsdifferenzen, v. a. bei den Telluridoarsenaten, nur mehr formalen Charakter. Die Aussage, dass Arsen in solchen Verbindungen stets trivalent auftritt, erscheint daher unmissverständlicher.

Die Fähigkeit des Arsens zur Hypervalenz ist weitaus geringer als die seiner schwereren Homologen Sb und Bi. Man findet mehrkernige Chalkogenidopnicogenate mit Koordinationszahlen von 4 und 5 für Sb(III) bzw. 4, 5 und 6 für Bi(III). Mit einer bisher bekannten Ausnahme⁶ ist Arsen dagegen in solchen Verbindungen immer dreifach koordiniert. Als Koordi-

⁵ tris = Tris-trimethylsilyl;
thexyl = 1,1,2-Trimethylpropyl

⁶ In $(\text{NMe}_4)_2\text{As}_6\text{S}_{10}$ liegen nahezu unverzerrte $\psi\text{-AsS}_4$ trigonale Bipyramiden vor [58].

nationspolyeder tritt die trigonale Pyramide, bei Hinzunahme des freien Elektronenpaares zur Klassifizierung des Polyeders, das ψ -AsQ₃-Tetraeder auf. Im Gegensatz zu den polymeren Oxidometallaten wird bei den Chalkogenidometallaten des Arsens sowohl Ecken- als auch Kantenverknüpfung beobachtet. So treten im ersteren Fall dimere Anionen As₂Q₅⁴⁻ (Q = S, Se), polymere Spezies wie ∞ [AsS₂]⁻ sowie cyclische Chalkogenidoarsenate der Form As₃Q₆³⁻ (Q = S, Se) (Abb. 16) und As₄Se₈⁴⁻ auf. Im Falle der dimeren kantenverknüpften Anionen As₂Q₄²⁻ sind sowohl die *cis*-Form (Q = S) als auch das *trans*-Isomer (Q = S, Se) bekannt (Abb. 17). Des Weiteren führt die Catenierungsfähigkeit der Chalkogene und des Arsens zu einer noch größeren Variabilität der Verknüpfungsmuster in Chalkogenidoarsenaten. Neben As-Q-As-Verbrückung wurden ebenfalls zahlreiche Verbindungen dieser Stoffklasse mit zwei- und mehrgliedrigen Chalkogenketten, wie z. B. in As₂Q₆²⁻ (Q = S, Se, Te) (Abb. 18) sowie mit As-As-Bindungen, z. B. in As₂Te₄⁴⁻ oder As₄Q₆⁴⁻ (Q = Se, Te) (Abb. 19) gefunden.

Kondensationsgrad und Dimensionalität der Chalkogenidoarsenate sind u. a. abhängig von der Größe und Ladung des jeweiligen Gegenions. Der Kondensationsgrad $c = x/y$ eines Chalkogenidoarsenatanions mit der allgemeinen Zusammensetzung As_xQ_y^{z-} bewegt sich im Bereich zwischen 0.333 (einkernige Spezies AsQ₃³⁻) und 0.667 (binäre Chalkogenide As₂Q₃). Mit wachsendem Kondensationsgrad steigt die Zahl an Chalkogenatomen, die pro Anionenladung für die Koordination von Metallkationen zur Verfügung stehen. Ein höherer Kondensationsgrad wird deshalb umso wahrscheinlicher ausgebildet, je größer das vorliegende Gegenion ist.

Betrachtet man die Packungsdichte als Kriterium für die Stabilität einer Kristallstruktur, so gilt allgemein, dass die Raumerfüllung bei sinkender Dimensionalität des anionischen Netzwerks steigt, je größer das vorliegende Kation ist. Voluminöse Kationen wie Cs⁺, R₄N⁺ (R = Alkyl) oder Ph₄P⁺ sollten daher mit ketten- oder schichtartigen Anionen effektivere Packungen bilden als kleinere Gegenionen. Diese Kationeneinflüsse stellen selbstverständlich keine allgemeingültigen Gesetzmäßigkeiten dar. Insbesondere die Anwesenheit von koordinationsfähigen Lösungsmittelmolekülen kann diese Argumentation durchkreuzen. Unter Berücksichtigung der Synthesebedingungen in Lösung kommen zwei weitere strukturbestimmende Einflüsse zum Tragen. Zum einen spielt die Konzentration der Spezies eine Rolle für die Struktur des entstehenden Anions, zum anderen werden Kondensationsreaktionen durch Protonen induziert, sodass einkernige Anionen v. a. in stark basischem Milieu stabil sind. Bei Verringerung des pH-Wertes kondensieren diese dann typischerweise zu mehrkernigen Einheiten.

Chalkogenidoarsenate As_xQ_y^{z-} mit direkten As-As-Bindungen können entweder in chalkogenreich ($y \geq x$) oder chalkogenarm ($y < x$) eingeteilt werden. Beispiele für Anionen mit hohem Chalkogenanteil sind die bicyclischen Anionen As₄Q₆²⁻ (Q = S, Se) (Abb. 20), die polymeren Selenidoarsenatanionen ∞ [As₄Se₆]²⁻ und ∞ [As₅Se₉]⁵⁻ sowie die Telluridoarsenatspezies As₂Te₄⁴⁻, ∞ [As₂Te₅]²⁻, As₂Te₆⁴⁻ und As₄Te₆⁴⁻. Aufgrund des äußerst geringen Elektronegativitätsunterschiedes zwischen As und Te und der relativ schwachen As-Te-Bindung im Vergleich zur As-As-Bindung verwundert es nicht, dass die niedrigere Oxidationsstufe +II am As für Telluridoarsenate günstiger ist als für schwefel- und selenhaltige Anionen. Das bereits erwähnte As₂Te₆²⁻ stellt bis dato das einzige Beispiel eines Telluridoarsenates dar, in dem Arsen die typische Oxidationsstufe +III eingeht.

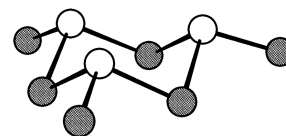


Abb. 16: Sesselförmige Anionen *cyclo*-As₃Q₆³⁻ (Q = S, Se).

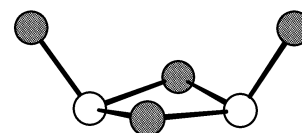


Abb. 17: *cis*-Form des Thioarsenatanions As₂S₄²⁻.

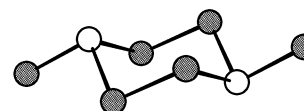


Abb. 18: Chalkogenhanteln in den Anionen As₂Q₆²⁻ (Q = S, Se, Te).

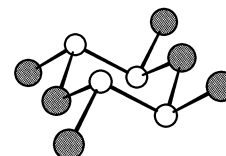


Abb. 19: Chalkogenreiches Telluridoarsenat As₄Te₆⁴⁻.

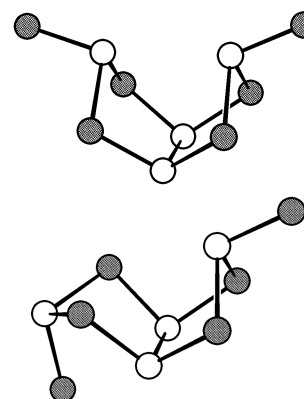


Abb. 20: Die bicyclischen Anionen As₄Q₆²⁻ (Q = S, Se) in *endo-endo*-Form (oben) und *exo-endo*-Form (unten).

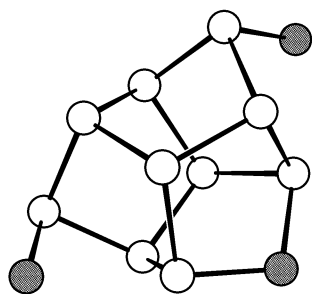


Abb. 21: Clusteranion $\text{As}_{10}\text{Q}_3^{2-}$
(Q = S, Se, Te).

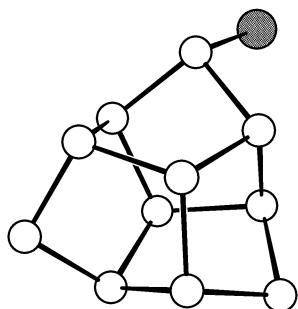


Abb. 22: Clusteranion $\text{As}_{11}\text{Te}^{3-}$.

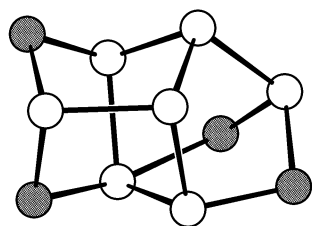


Abb. 23: Clusteranion As_7Q_4^-
(Q = S, Se).

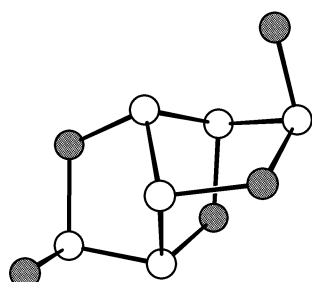


Abb. 24: Clusteranion $\text{As}_6\text{Se}_5^{2-}$.

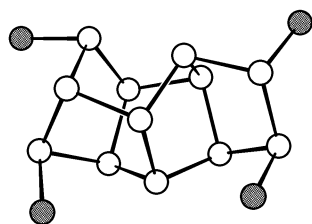


Abb. 25: Clusteranion $\text{As}_{12}\text{Se}_4^{4-}$.

Unter den chalcogenarmen Chalcogenidoarsenaten treten typische Clusterstrukturen auf, in denen die überschüssigen Arsenatome ihre aufgrund fehlender Chalcogenatome unvollständige Valenzsumme durch die Ausbildung von homoatomaren As-As-Bindungen ausgleichen. Einige der bisher bekannten Chalcogenidoarsenatspezies mit Käfigstruktur leiten sich vom Undecaarsenidanion As_{11}^{3-} ab. Dabei führt das Austauschen eines oder mehrerer zweibindiger Arsenatome durch Chalkogene zu einer Verringerung der Ladung innerhalb des Käfigs. Bei vollständig durchgeführter Substitution würde man auf diese Weise ein neutrales Molekül erhalten, wie es z. B. im Phosphorselenid P_8Se_3 gelungen ist, welches durch eine Kupfer(I)-halogenid-Matrix stabilisiert in den Verbindungen $(\text{CuX})_2\text{P}_8\text{Se}_3$ (X = Br, I) charakterisiert werden konnte [59, 60].

Im Falle der clusterartigen Arsenate sind bisher aber lediglich folgende zwei Substitutionsvarianten bekannt. In den Strukturen der Clusteranionen $\text{As}_{10}\text{Q}_3^{2-}$ (Q = S, Se, Te) wird ein zweibindiges Arsenatom des zugrundeliegenden As_{11}^{3-} wie oben beschrieben durch ein Chalkogenatom ersetzt [61–63]. Zusätzlich sind zwei Chalkogenatome exocyclisch an die beiden noch verbleibenden zweibindigen Arsenatome gebunden, sodass der gesamte Cluster zweifach negativ geladen ist (Abb. 21). Die zweite Variante, welche auf dem Motiv des As_{11}^{3-} -Käfiganions basiert, ist im $\text{As}_{11}\text{Te}^{3-}$ realisiert [64]. Hierbei bleibt der Trishomocuban-Grundkörper aus 11 Arsenatomen vollständig erhalten, während eines der drei divalenten Arsenatome ein zusätzliches exoständiges Telluratom bindet (Abb. 22).

Darüber hinaus sind auch clusterförmige Chalcogenidoarsenate mit weniger als 11 Arsenatomen in der Literatur beschrieben worden, deren Strukturen erheblich von der des Undecaarsenidanions As_{11}^{3-} abweichen. Die Struktur der As_7Q_4^- -Anionen (Q = S, Se) leitet sich von den käfigförmigen As_4Q_4 -Molekülen ab, indem zwei Schwefel- bzw. Selen- durch zwei Arsenatome substituiert werden [65, 66]. Diese beiden Arsenatome werden anschließend über eine AsQ_2 -Gruppe miteinander verknüpft (Abb. 23). Das $\text{As}_6\text{Se}_5^{2-}$ -Anion (Abb. 24) hingegen ist aus drei verknüpften fünfgliedrigen As_4Se -Ringen aufgebaut und kann vom oben bereits erwähnten bicyclischen $\text{As}_4\text{Se}_6^{2-}$ -Anion abgeleitet werden [67]. Indessen konnte an Kristallen des Ammoniakates $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2\text{As}_{12}\text{Se}_4 \cdot 12\text{NH}_3$ ein bisher einzigartiges Clusteranion der Form $\text{As}_{12}\text{Se}_4^{4-}$ strukturell charakterisiert werden [68], welches aus einem zentralen As_{12} -Käfig besteht, an dem insgesamt vier exocyclische, formal negativ geladene Selenatome gebunden sind (Abb. 25). Dieses Anion stellt den bisher größten beobachteten Clusterkern eines Chalcogenidoarsenates dar.

Sämtlichen homo- oder heteroatomar aufgebauten Elementclustern der Gruppe 15 ist gemeinsam, dass ihre Gerüste vorwiegend aus Fünf- und Sechsringen aufgebaut sind. Dabei treten fünfgliedrige Ringe als solch dominantes Merkmal auf, dass sie als charakteristische Einheiten dieser polycyclischen Moleküle angesehen werden müssen. Tatsächlich wurde für Phosphor, von dem die weitaus größte Vielfalt solcher kovalenten Gerüste bekannt ist, die Regel aufgestellt, dass für eine festgelegte Anzahl von Phosphoratomten dasjenige Isomer die bevorzugte Form darstellt, welches die größte Anzahl an fünfgliedrigen Ringen aufweist [69]. Diese und andere von M. BAUDLER ET AL. abgeleiteten Regeln wurden in einer Arbeit über theoretische Studien zur strukturellen Systematik kovalenter Phosphorgerüste bestätigt und durch weitere Gesetzmäßigkeiten ergänzt [70].

Chalkogenidosilicate

Während die Chemie der Chalkogenidogermanate, -stannate und -arsenate v. a. durch die solvothermale Präparationsroute in jüngster Zeit eine Renaissance erlebt, scheint auf dem Gebiet der Chalkogenidosilicate eine ähnliche Entwicklung zu fehlen. Durch die, im Vergleich zu den schwereren Tetrelchalkogeniden, äußerst hohe Empfindlichkeit der Si-Q-Bindung gegenüber der Solvolyse, die vor allem in der thermodynamisch stark begünstigten Bildung von kovalenten Si-O-Bindungen begründet liegt, scheint eine vergleichbare Syntheseroute auf solvothermale Wege nicht möglich. DFT-Rechnungen belegen jedoch die thermodynamische Stabilität zeolith-ähnlicher SiS_2 -Materialien. Gerade in Bereichen mit hoher sterischer Spannung zeigt die Analyse der Energielandschaften solcher Verbindungen die vielseitigen Möglichkeiten zur Synthese neuer Materialien [71–74].

Obwohl das Silicium(IV)-sulfid SiS_2 bereits 1824 durch J. J. BERZELIUS entdeckt wurde, hat die Chemie der Silicium-Schwefel-Verbindungen lange nicht in dem Maße an Bedeutung gewonnen wie etwa die Chemie der entsprechenden Sauerstoffverbindungen, z. B. der Silicone und Silicoester. Dabei sind neben der chemischen Instabilität, v. a. durch die Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit, ihre geringe Neigung zur Bildung hochmolekularer, organisch substituierter Silicium-Schwefel-Ketten oder -Raumnetze Hauptursachen für das geringe praktische Interesse. Dennoch erschienen nicht unerhebliche Arbeiten über die Chemie der Siliciumsulfide [75], die zunächst hauptsächlich bessere Ausbeuten in der Darstellung von SiS_2 im Auge hatten [76–78]. Mit zunehmender Entwicklung in den Bereichen der Organosiliciumchemie und der spektroskopischen Analysemethoden stieg auch das Interesse an strukturellen Untersuchungen von Silicium-Schwefelverbindungen entsprechend an [79, 80].

Seit W. HEMPEL und H. VON HAASY 1900 erstmals über die Darstellung von Sulfosilikaten des Na, Mg, Fe und Al berichteten [76], sowie L. GAMBI und G. G. MONSELISE 1936 die ternären Chalkogenidosilicate Cu_2SiS_3 , Cu_8SiS_6 und Ag_8SiS_6 erfolgreich synthetisieren konnten [81], wurde eine Vielzahl an Übergangsmetall- (z. B. [82–93]) als auch Gruppe 3 und 4 (z. B. [94–100]) Metallchalkogenidosilicaten dargestellt. Auch einige Alkali- und Erdalkalimetallchalkogenidosilicate wurden untersucht. Typische Anionenstrukturen in diesen Silicaten sind SiQ_4^{4-} -Tetraeder ($\text{Q} = \text{S} - \text{Te}$) [101–109], $\text{Si}_2\text{S}_6^{4-}$ [96, 110, 111], $\text{Si}_2\text{Te}_6^{6-}$ [112–115], $\text{Si}_2\text{Se}_7^{6-}$ [116, 117], $\text{Si}_2\text{Se}_8^{6-}$ [116, 118], $\text{Si}_4\text{Te}_{10}^{8-}$ [115, 119] und die adamantan-analogen $\text{Si}_4\text{Q}_{10}^{4-}$ -Einheiten [41, 44, 116, 120–122]. Einige wenige Chalkogenidosilicate, z. B. Li_2SiS_3 [101], $\text{Cs}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ [105, 123] und Ba_3SiS_5 [124], weisen aber eine komplexere Anionenarchitektur auf und stellen interessante Ausnahmen dar.

Neben der angesprochenen Bedeutung von Chalkogeniden als kristalline meso- oder nanoporöse Materialien sind Chalkogenidgläser wegen ihrer optischen Eigenschaften schon lange Gegenstand intensiver Untersuchungen [125–136]. Das in jüngster Zeit wachsende Interesse an solchen Gläsern hängt hauptsächlich mit ihrer hohen Ionenleitfähigkeit zusammen, wenn Silber-, Kupfer- oder Alkalimetallionen in das amorphe Netzwerk eingebunden sind. Hierbei sind vor allem lithiumhaltige Thiosilicatgläser vielversprechende Kandidaten für anwendungsorientierte Entwicklungen im Bereich der Energiespeicherung in Festkörpermikrobatterien auf der Basis von glasartigen Elektrolyten [108, 137, 138].

Synthese

Der Argumentation im vorangestellten Abschnitt über die strukturchemischen Aspekte der Chalkogenidometallatchemie folgend sind für die Isolierung der hochgeladenen mehrkernigen Anionenspezies große Gegenionen wie R_4N^+ ($R = \text{Me, Et, } ^n\text{Pr, } ^n\text{Bu}$), Ph_4P^+ oder $\text{K}(\text{crypt-222})^+$ zur Stabilisierung erforderlich. Nachfolgend sind die bisher zur Darstellung von Chalkogenidometallaten verwendeten Synthesemethoden aufgeführt [45].

Für isolierte Anionenspezies:

- Nukleophiler Angriff der (Poly-)chalkogenidanionen an die binären Verbindungen (Chalkogenide, Halogenide) [23],
- baseninduzierte Disproportionierung von binären Chalkogeniden [23],
- Solvensextraktion von Zintl-Anionen aus ternären Legierungsphasen unter Verwendung großer Gegenionen [139, 140],
- elektrochemische Synthese über kathodische Auflösung von Chalkogenidelektroden [141, 142] und
- Reaktion binärer Chalkogenide oder Legierungsphasen mit elementarem Kalium in Gegenwart großer Gegenionen [23].

Für ausgedehnte anionische Strukturen:

- Hochtemperatursynthese (Temp. $> 600^\circ\text{C}$) aus den Elementen oder entsprechenden Chalkogeniden in Anwesenheit großer Gegenionen [23],
- Reaktion in geschmolzenen Alkalimetallchalkogeniden oder Polychalkogenidschmelzen (Molten Flux) bei 200°C bis 600°C [143–145] und
- Solvothermalsynthese in überhitzten polaren Lösungsmitteln bei moderaten Temperaturen (120°C bis 200°C) [146].

Unter den bereits erwähnten Synthesemethoden zur Darstellung von Chalkogenidometallaten findet am Arbeitskreis besonders die Reaktion von binären Chalkogeniden mit elementarem Alkalimetall bzw. mit deren Elektridlösungen Anwendung. Das Lösungsmittel Ammoniak liefert dabei einerseits die entsprechende Reduktionskraft durch die Bereitstellung von solvatisierten Elektronen. Andererseits entstehen bei der Reaktion *in situ* großvolumige Alkalimetallamminkomplexe, die als große Gegenionen die hochgeladene Anionenspezies stabilisieren können. Ein neuer Ansatz ist der Versuch, durch Hochtemperatursynthesen hergestellte Chalkogenidometallate durch reine Solvation in flüssigem Ammoniak in neue Strukturen zu überführen. J. C. ASCHENBRENNER und T. HANAUER gelang dies erstmals an Selenidostannaten und -germanaten [147, 148]. Hierbei kommt es zu einer Reorganisation der Metall-Chalkogen-Bindungen, da die Solvatationsenergie des Ammoniaks ausreicht, um diese Bindungen zu lösen. Auch die reduktive Spaltung der Festkörperphase mit Alkalimetall in flüssigem Ammoniak führt zu einer Reorganisation der Anionenstruktur, wobei aber in der Regel andere anionische Spezies erhalten werden, als in der analogen Solvolysereaktion.

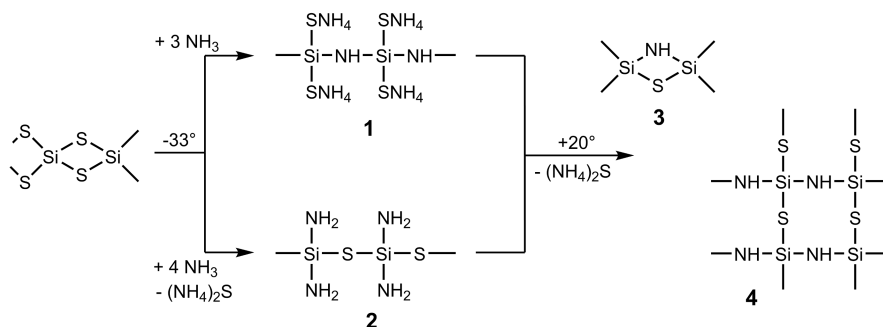


Abb. 26: Ammonolyse von SiS_2 in flüssigem Ammoniak unter versch. Reaktionsbedingungen. Die Struktur der Produkte entstammt nur Überlegungen zur exp. gefundenen stöchiometrischen Zusammensetzung [154].

Während die polaren Lösungsmittel Wasser, Methanol und Ethylendiamin häufig für die Solvothermalthesen von Chalkogenidometallaten eingesetzt werden, scheint der Verwendung von flüssigem Ammoniak diesbezüglich weniger Beachtung geschenkt worden zu sein. Obwohl die Chemie in flüssigem Ammoniak schon lange Einzug in die präparative Chemie gefunden [2, 149] und die Ammonothermalthesynthese durch H. JACOBS seit den 1970er Jahren eine rasche Entwicklung erfahren hat [150], finden sich in der Literatur kaum Beispiele mit Synthesen von Chalkogenidometallaten in flüssigem Ammoniak. J. W. KOLIS ET AL. gelang es durch Synthesen in überkritischem Ammoniak neue quaternäre Alkalimetallsilberthioantimonate M_2AgSbS_4 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), $\text{M}\text{Ag}_2\text{SbS}_4$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$) und $\text{Cs}_2\text{Ag}_2\text{Sb}_3\text{S}_8$, sowie $\text{Cs}_2\text{AgAsS}_4$ mit ausgedehnten anionischen Netzwerkstrukturen darzustellen und zu charakterisieren [151, 152]. Ausgehend von den binären Chalkogeniden Sb_2S_3 oder As_2S_3 , elementarem Silber und Schwefel, zusammen mit Alkalimetallcarbonaten glückte die Synthese nach einer modifizierten Methode, die von A. RABENAU [153] erstmals vorgeschlagen wurde. H. W. ROESKY ET AL. benutzten flüssiges Ammoniak bei ihrer Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)bromogerman und -stannan mit Natriumchalkogeniden Na_2Q ($\text{Q} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) zu den adamantan-analogen Sesquichalkogenidometallaten $(\text{trisM})_4\text{Q}_6$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$ und $\text{Q} = \text{O} - \text{Se}$) [53].

H. BEHRENS und J. OSTERMEIER untersuchten in ihren Studien zum Verhalten von binären Nichtmetallchalkogeniden gegenüber flüssigem Ammoniak auch die Reaktionen von Silicium(IV)-, Germanium(IV)- und Zinn(IV)-sulfid im Ammonosystem [154]. Dabei konnten sie im Falle des SiS_2 durch Ammonolyse bei tiefen Temperaturen einige Zwischenstufen auf dem Weg zum Siliciumdiimid $\text{Si}(\text{NH})_2$ nachweisen, das oberhalb Raumtemperatur als einziges Ammonolyseprodukt erhalten wird. Die Strukturen der gewonnenen Verbindungen, sowie der Reaktionsmechanismus konnten nicht aufgeklärt werden. So wurden lediglich Vermutungen auf Basis der stöchiometrischen Zusammensetzung der Produkte angestellt. Je nach Wahl der Reaktionsbedingungen und der thermischen Vorbehandlung von SiS_2 konnten die Verbindungen $\text{SiNH}(\text{SNH}_4)_2$ 1, $\text{SiS}(\text{NH}_2)_2$ 2 und SiSNH 3 oder 4 nachgewiesen werden (Abb. 26). Im Gegensatz zu GeS_2 und SnS_2 , die mit einer Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ in flüssigem Ammoniak zum Thiogermanat $(\text{NH}_4)_2[\text{GeS}_3]$ bzw. den Thiostannaten $(\text{NH}_4)_4[\text{SnS}_4]$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{SnS}_3]$ reagieren, wird SiS_2 laut den Autoren in flüssigem Ammoniak auch zusammen mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ammonolysiert, d.h. es entstehen keine Thiosilicate.

Zielsetzung

Diese Arbeit soll anknüpfend an vorhergehende Untersuchungen am Arbeitskreis die Synthese von Chalkogenidometallaten in Lösung weiterführen. Dabei wird besonders auf die Reaktion binärer Chalkogenide mit Alkalimetall bzw. mit den in flüssigem Ammoniak entstehenden Metallidlösungen als präparativer Zugang gesetzt. Des Weiteren soll die reorganisierende Solvolyse von ternären Alkalimetallchalkogenidometallaten in flüssigem Ammoniak als Synthesemethoden eingesetzt werden, um deren Potenzial für die Darstellung neuer Strukturen und Verbindungen zu untersuchen. Das besondere Augenmerk liegt auf der Synthese von Thiosilicaten, die bisher in Lösung nicht erhalten werden konnten. Um die Grundlage für dieses Vorhaben zu legen, soll das Verhalten des SiS_2 in flüssigem Ammoniak untersucht und die Ammonolyseprodukte röntgenografisch charakterisiert werden. Auf dem Gebiet der Chalkogenidoarsenate soll versucht werden, den durch vorhergehende Untersuchungen am Arbeitskreis bereits eingeführten präparativen Zugang besser zu verstehen und grundlegende Prinzipien für die gezielte Synthese herauszuarbeiten. Basierend auf ZINTLS Darstellungen von Polyanionen in flüssigem Ammoniak soll versucht werden, durch Umsetzungen von kongruent löslichen Zintl-Anionen neue gemischte 15/16 Clusteranionen zu generieren. Die am Arbeitskreis etablierten Methoden zur Darstellung, Isolierung und Röntgenbeugung an temperatur- und feuchtigkeitsempfindlichen Ammoniakatkristallen stellen für den diesbezüglichen Erfolg eine gute Voraussetzung dar.

Allgemeiner Teil

Arbeiten unter inerten Bedingungen

Neben den standardmäßig etablierten Methoden in der präparativen anorganischen Chemie [155] erfordert die Handhabung von manchen Substanzen aufgrund ihrer Reaktivität gegenüber Luftbestandteilen, wie Wasser und Sauerstoff, spezielle Apparaturen und Arbeitstechniken, die deren Ausschluss in einer inerten Atmosphäre gewährleisten. Diese Techniken [155, 156] sind in den letzten Jahrzehnten stark verbessert worden, sodass sich die im folgenden beschriebenen, den Ansprüchen an unserem Arbeitskreis entsprechend modifizierten Vorgehensweisen bewährt haben.

JE NACH ANFORDERUNG steht ein mit Argon 4.8 (Reinheit 99.998 %, Linde Gas, Pullach) betriebener Handschuhkasten (Labmaster MB 130 G, Fa. M. Braun, Garching) oder eine evakuierbare Schutzgasanlage zur Verfügung. Hierbei findet Argon 4.6 (Reinheit 99.996 %, Linde Gas) als Schutzgas Verwendung (Abb. 27), welches sukzessive in Adsorptionstürmen über Blaugel (VWR BDH Prolabo, Darmstadt) (2), KOH-Schuppen (VWR BDH Prolabo, Darmstadt) (3), Molekularsieb (3 \AA , Korngröße 2 mm, Riedel-de Haën, Seelze) (4) und Sicapent (P_4O_{10} mit Feuchtigkeitsindikator, VWR BDH Prolabo, Darmstadt) (5) getrocknet wird. Anschließend wird es über 750°C bis 850°C heißes Titanschwamm-Granulat durch ein Kieselglasrohr (7) geleitet, um Fremdgas Spuren wie O_2 , N_2 und CO_2 zu entfernen. Für die Aktivität des porösen Granulates sorgt ein Röhrenofen (8) mit Temperaturkontrolle, der das Temperaturniveau permanent aufrecht erhält. Das so gereinigte Argon kann über mehrere Abgriffe an der Schutzgasanlage entnommen werden. Zwischen den Absorptionseinheiten für H_2O und O_2 befindet sich ein großes Überdruckventil (6), welches mit Quecksilber gefüllt ist und eventuelle Druckschwankungen im System ausgleichen kann. Ein Blasenähler (1) mit Paraffinöl zeigt den Gasdurchfluss an.

Zur Evakuierung der Schutzgasanlage ist eine zweistufige Drehschieber-vakuumpumpe (LABOVAC PK 4 D, Fa. Saskia Hochvakuum- und Labor-technik GmbH, Ilmenau) inklusive eines digitalen Manometers (LABOVAC PIA 1, Fa. ILMVAC GmbH, Ilmenau) vorhanden, welche ein maximales Arbeitsvakuum von 2×10^{-3} mbar liefert. Um eine Verschmutzung der Vakuumpumpe durch evtl. Lösungsmittelreste zu vermeiden, können diese in einer zwischengeschalteten Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff kondensiert werden. Die Abgriffe der Schutzgasanlage werden über eine Spirale und drei aneinander gesetzte Winkelstücke aus Glas mit dem Schlenkgefäß verbunden und können separat über Young-Hähne aus PTFE (Fa. J. Young Scientific Glassware Ltd., Windsor, UK) evakuiert und mit Argon beschickt werden.

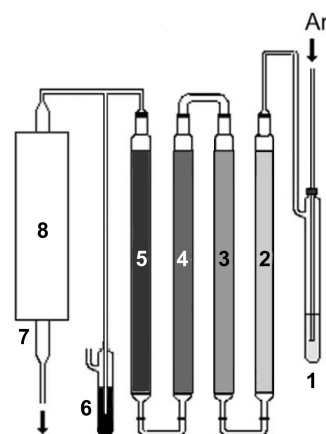


Abb. 27: Reinigungsstrecke des für die Schutzgasanlage verwendeten Argons. Alle Verbindungsstücke sind aus Glas gefertigt.

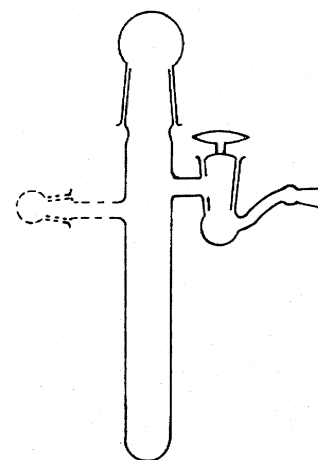


Abb. 28: Schlenkgefäß mit optionalem seitlichem Abgriff.

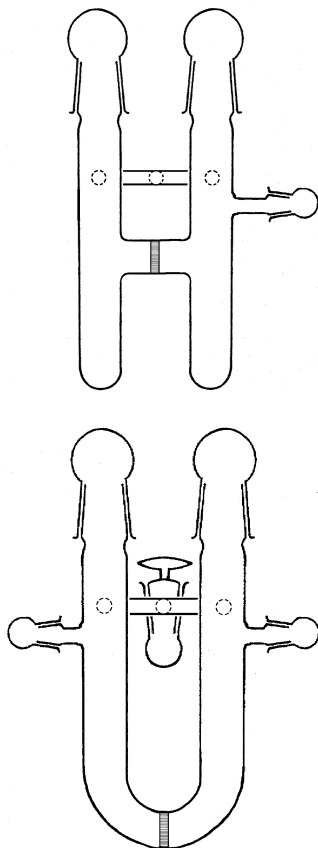


Abb. 29: H- und u-förmige Schlenkgefäße. Beiden Schenkel sind über eine Fritte verbunden.

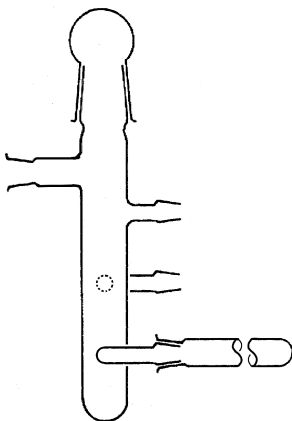


Abb. 30: Umfüllapparatur.

ALS REAKTIONS- UND KRISTALLISATIONSGEFÄSSE werden speziell angefertigte Schlenkrohre aus Duranglas verwendet, in denen sich Ansätze in flüssigem Ammoniak sehr gut durchführen lassen. Über Kegelschliffverbindungen (NS 14.5 und NS 29) können die Schlenkrohre an die Schutzgasanlage angeschlossen werden (Abb. 28). Um diffusionskontrollierte Reaktionen durchzuführen, kann auf H- und U-Rohre zurückgegriffen werden, die aus zwei über eine Glasfritte (Porosität G 3) miteinander verbundenen Schlenkrohren aufgebaut sind (Abb. 29). Außerdem ermöglichen es diese, Reaktionsprodukte durch Filtration voneinander zu trennen.

Zur Abdichtung der Schliffverbindungen sowie der Schliffkappen und Sackhähne wird Ramsay-Fett (weich, max. Arbeitstemperatur 30 °C, Oerlikon Leybold Vacuum, Köln) eingesetzt. Vor dem Beschicken der Reaktionsgefäße werden diese im evakuierten Zustand mit der Bunsenbrennerflamme von außen erhitzt und nach dem Erkalten mit Schutzgas gespült. Diese Sekturierungsprozedur wird mindestens zweimal wiederholt, um die restliche Luft zu verdrängen und Spuren von Feuchtigkeit nahezu vollständig aus dem Reaktionsgefäß zu entfernen. In Gefäßen, welche auf diese Weise behandelt worden sind, bleibt elementares Cs über mehrere Tage bestehen ohne anzulaufen. Daher ist die Prozedur geeignet, um auch mit extrem hydrolyseempfindlichen Verbindungen zu arbeiten.

Um feste Substanzen auch außerhalb des Handschuhkastens unter Schutzgas zu mischen oder verreiben zu können, wird eine Umfüllapparatur (Abb. 30) verwendet. Damit können außerdem luftempfindliche Stoffe in andere Schlenkgefäße überführt oder portionsweise in Glasampullen gefüllt und unter Inertbedingungen eingeschmolzen werden. Die so präparierten Proben lassen sich bei kühler und dunkler Lagerung unbegrenzt lange aufbewahren.

DIE PRÄPARATION ÜBER FESTKÖRPERREAKTIONEN erfolgt in evakuierten Kieselglasampullen, die im Laborjargon meist Quarzglasampullen oder kurz Quarzampullen genannt werden. Dazu werden die mit einem Kernschliff (NS 14.5) versehenen Ampullenrohlinge (ilmasil PN, \varnothing 10–15 mm, d 1.5 mm; QSIL GmbH, Ilmenau) vor Gebrauch im Trockenschrank auf 130 °C erhitzt, um anhaftende Spuren von Wasser zu entfernen, und je nach Empfindlichkeit der Edukte diese an Luft oder unter Schutzgasatmosphäre eingewogen. Die Ampullen werden mehrmals abwechselnd evakuiert, mit dem Bunsenbrenner erhitzt und mit Argon gespült, um die restliche Luft zu verdrängen und an der Glasoberfläche anhaftendes Wasser zu entfernen. Bei Bedarf ist diese Prozedur bis zu zweimal zu wiederholen. Schließlich werden die Ampullen auf einen Innendruck von 2×10^{-3} mbar evakuiert und mithilfe eines Knallgasgebläsebrenners abgeschmolzen.

Bei Reaktionen mit reaktiven Metallen und intermetallischen Phasen bzw. deren Schmelzen bietet sich die Durchführung in verschweißten Metallampullen aus inertem Material an. Zu diesem Zweck werden hier Metallcontainer aus Tantal verwendet [157]. Die aus Tantalrohr (99.95 % TaM, \varnothing 16 mm, d 0.5 mm) und -blech (99.95 % TaM, d 0.5 mm, Rand durch Tiefziehen umgebogen; Plansee Metall GmbH, Reute, AUT) hergestellten Teile werden vor dem Schweißen sorgfältig gereinigt. Nach einer mechanischen Vorreinigung und einiger Zeit im Ultraschallbad werden die vorbereiteten Tantalteile in einem Ätzbad aus HNO₃ (70 %), H₂SO₄ (95 %) und HF (48 %) von der Oxidschicht an der Oberfläche befreit, anschließend min. fünfmal gründlich

mit entionisiertem Wasser gewaschen und anschließend im Hochvakuum bei 200 °C getrocknet. Das Verschweißen der Metallampullen aus hochschmelzendem Tantal erfolgt in einer miniaturisierten Lichtbogenapparaturs [158]. Dabei wird die Ampulle in einem zylindrischen Kupferblock festgehalten, welcher mit Wasser gekühlt wird. Durch diese effektive Kühlung können selbst elementare Alkalimetalle, die bei ca. 200 °C schon einen merklichen Dampfdruck besitzen, problemlos eingeschweißt werden. Neben Tantal kann die Apparatur aber auch zum Verschweißen anderer gängiger Containermaterialien, wie Mo, Nb, Fe, Cu, Ni oder Edelstahl, verwendet werden. Typische Abmessungen einer solchen Ampulle für die in dieser Arbeit hergestellten Substanzmengen betragen 16×60 mm (Abb. 31). Zum Schutz vor Oxidation werden die fertig verschlossenen Metallampullen wiederum unter Vakuum in Kieselglasampullen eingeschlossen.

Das Aufschmelzen und Tempern der Proben wird in elektrischen Röhrenöfen, die um ca. 10° gegen die Waagerechte geneigt sind, durchgeführt. Das Innere eines solchen Ofens bildet ein Korundrohr (\varnothing 5–10 mm), das durch einen Kanthaldraht beheizt wird, der außen um das Rohr gewickelt ist. Nach außen hin wird der Ofen durch eine Schicht Vermiculit isoliert, um eine übermäßige Erhitzung des Metallgehäuses zu verhindern. Der Kanthaldraht wird von einer externen programmierbaren Ofensteuerung mit Strom versorgt, welche je nach Ausführung eine voreingestellte Temperatur direkt oder indirekt über eine wählbare Aufheizrate ansteuert und aufrecht erhält. Die Regelung des Ofens erfolgt mittels eines NiCr/Ni-Thermoelements, das entweder direkt im Innenraum des Ofens oder zwischen Korundrohr und Isoliermaterial angebracht ist. Die jeweiligen Aufschmelz- und Temperprozeduren der Proben werden nach den angegebenen Temperaturprofilen im Steuergerät programmiert und automatisch durchgeführt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Kieselglasampullen mit einem Glasschneider angeritzt und unter Schutzgasatmosphäre geöffnet. Zur Eröffnung der Metallampullen dient ein handelsüblicher Rohrschneider. Da Tantal sehr teuer ist, sollten die entleerten Ampullen gereinigt und wieder verwendet werden.



Abb. 31: Reaktionscontainer aus hochschmelzendem Tantal.

Arbeiten mit flüssigem Ammoniak

Für Arbeiten mit kondensierten Gasen ist eine Vielzahl an geeigneten Geräten und Apparaturen entwickelt worden, mit deren Hilfe sämtliche präparativen Arbeitsschritte (Fällen, Filtrieren, Extrahieren, Trocknen, Titrieren etc.) unter völligem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss vorgenommen werden können [2, 159–161]. Zur Durchführung von solvensvermittelten Umsetzungen und Extraktionen dient in der vorliegenden Arbeit flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel.

Bei Zimmertemperatur und Normaldruck gasförmig, lässt sich Ammoniak durch Kühlung auf unter -33.4 °C oder Komprimierung auf etwa 8.5 bar Druck relativ leicht verflüssigen. Für den Umgang im Labormaßstab bietet es sich an, Ammoniak in kondensierter Form temporär in einer Kühlfalle aufzubewahren. Hierfür eignen sich gängige Kältemischungen aus Trockeneis und einer geeigneten Badflüssigkeit (Ethanol, Isopropanol, Aceton oder Chloroform). Neben den bereits oben beschriebenen Apparaturen hat sich eine modifizierte Arbeitstechnik für die Handhabung von flüssigem Ammoniak als zweckmäßig erwiesen.

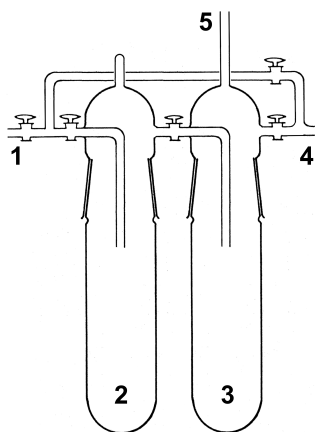


Abb. 32: Erweiterung der Schutzgasanlage zur Arbeit mit flüssigem Ammoniak

⁷ Im Allgemeinen bietet es sich an, die Kühlfalle zu leeren und zu reinigen, sobald sich die Lösung entfärbt. Dabei sollten Gesichtsschild, Schutzhandschuhe und ein langer Laborkittel getragen und mit Vorsicht gearbeitet werden, da KNH_2 recht heftig und explosiv mit Feuchtigkeit reagieren kann.

⁸ Kühlt man das Vorratsgefäß mit flüssigem N_2 lassen sich auch Ammoniakate gewinnen, die sich aufgrund ihres hohen Zersetzungsdampfdruckes nicht bis -33°C unzersetzt erwärmen lassen.

Ammoniak, welches in Stahlflaschen (Reinheit 99.98 %, Linde Gas, Pullach) bezogen wird, kann hierzu in einer modifizierten Schutzgasanlage unter inerten Bedingungen gehandhabt werden (Abb. 32). Um letzte Spuren von Wasser zu entfernen, kondensiert man Ammoniak aus der Stahlflasche (1) in ein mit ca. 10 g Kalium (98 %, Merck, Darmstadt) gefülltes Vorratsgefäß (2,3), das mittels eines Kühlbades aus Trockeneis und Ethanol oder Isopropanol auf -76°C gekühlt wird. Das Kalium muss von Zeit zu Zeit erneuert werden, wenn die Lösung ihre charakteristische tiefblaue Farbe verliert und sämtliches Kalium abreagiert ist.⁷

Die Beschickung der Reaktionsgefäße mit flüssigem Ammoniak erfolgt über die Schutzgasanlage (4). Durch Kühlung der evakuierten Schlenkgefäße mit einem Ethanol-Trockeneis-Bad oder flüssigem Stickstoff kann das trockene Ammoniak überkondensiert werden, wobei unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff das Kühlbad des Vorratsgefäßes nicht entfernt werden sollte. Eventuell auftretende Druckschwankungen bei den Kondensationsvorgängen können über ein zusätzliches Quecksilber-Überdruckventil (5) abgefangen werden.

Durch die umgekehrte Vorgehensweise kann flüssiges Ammoniak aus dem Schlenkgefäß unter inerten Bedingungen entfernt werden. Dies ist nötig, um beispielsweise ammoniakfreie Reaktionsprodukte zu erhalten oder die Kristallisation durch Einengen der Mutterlauge einzuleiten. Je nachdem ob bei diesem Arbeitsschritt flüssiger Stickstoff oder Ethanol-Trockeneis als Kühlmedium eingesetzt wird, lassen sich dabei unterschiedliche Temperaturen beim Verdampfen einstellen.⁸ Der in das Vorratsgefäß zurück kondensierte Ammoniak kann natürlich erneut verwendet werden.

Zur Lagerung der Schlenkrohre stehen mehrere handelsübliche Tiefkühltruhen und -schränke (Robert Bosch Hausgeräte GmbH, München) mit einer Lagertemperatur von -36°C , sowie eine Ultratiefkühltruhe (C340 Premium, New Brunswick Scientific GmbH, Nürtingen) mit einer Temperatur von -76°C bereit, deren Zustand über ein computergesteuertes Temperaturprogramm aufgezeichnet und überwacht wird. Somit können Temperaturen sowohl am oberen als auch am unteren Rand des flüssigen Bereichs im Zustandsdiagramm für die Umsetzung und Kristallisation der Reaktionsansätze in flüssigem Ammoniak genutzt werden.

Charakterisierungsmethoden

Einkristallstrukturanalyse

Die isolierten Kristalle werden mittels Röntgenbeugung vermessen und die Verbindungen somit strukturell charakterisiert. Die dazu durchgeführten Beugungsexperimente werden an einem IPDS I (Imaging Plate Diffraction System, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt) mit Mo-Anode, einem Gemini R Ultra (Oxford Diffraction, Oxford, UK) mit dualer Cu- und Mo-Feinfokusquelle und 135 mm Ruby CCD Detektor, einem SuperMova Diffraktometer mit Mo-Microfocus-Quelle und 64×64 mm Eos CCD Detektor oder einem SuperNova Diffraktometer (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) mit Cu-Microfocus-Röhre und 135 mm Atlas S2 CCD Detektor vorgenommen. Die Kühlung des Kristalls während der Messung erfolgt durch ein Kristallkühlsystems (Cryostream 700, Oxford Cryosystems, Oxford, UK), das Messbedingungen bis zu 80 K ermöglicht.

Da die untersuchten Kristalle wie die Ausgangsverbindungen nicht nur luftempfindlich sind, sondern auf Grund ihres Gehaltes an Kristallammoniak auch thermolabil, muss bei der Kristallpräparation auf eine ununterbrochene Kühlkette geachtet werden. Die diesbezüglich modifizierte Technik beruht auf einer von T. KOTTKE und D. STALKE entwickelten Arbeitsweise zur Einkristallpräparation [162, 163] (Abb. 33). Dabei dient ein röntgenamorpher, bei Temperaturen unter $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ hinreichend zäher perfluorierter Polyether (Galden HT 230, Solvay Solexis, Brüssel, B) als Schutzmedium, um den darin aufgenommenen Kristall während der gesamten Isolation und Messung zu fixieren. Das in der Vertiefung eines Objektträgers befindliche Öl wird mithilfe eines schwachen Stickstoffstroms gekühlt, der den gesamten Objektträger umspült. Die Einstellung der gewünschten Temperatur erfolgt direkt über die Intensität des Stickstoffstromes. Durch Regelung der Spannung an einem in flüssigen Stickstoff tauchenden Heizwiderstand kann die verdampfende Menge an N_2 und somit die Stärke des Kühlstromes genau justiert werden.

Zur Überführung von Kristallen aus den Schlenkgefäßen in das gekühlte Öl auf dem Objektträger dient ein Mikrolöffel mit verlängertem Stiel. Die Qualität der Kristalle kann durch Betrachtung mittels eines Stereomikroskops (Hund GmbH, Wetzlar) beurteilt werden. Die Isolation und Montage der Einkristalle auf das Diffraktometer erfolgt beim IPDS mithilfe des CrystalCap-Systems (CrystalCap Copper 14 mm mit CryoLoop versch. Größe, Hampton Research, Aliso Viejo, USA), während bei den Vierkreisdiffraktometern Metallpins mit MicroLoops (MiTeGen LLC, Ithaca, USA) zur Anwendung kommen.

AUF DAS PRINZIP DER RÖNTGENBEUGUNG an Einkristallen zur Kristallstrukturbestimmung soll hier nicht näher eingegangen werden. Hierzu sind viele hervorragende Lehrbücher und Monografien erschienen, die sowohl die theoretischen Aspekte, als auch die praktische Durchführung dieser wichtigen Charakterisierungsmethode erschöpfend darstellen [164–167]. Im folgenden soll daher die allgemeine Vorgehensweise der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Kristallstrukturanalysen nur kurz dargestellt werden.

Die Datensammlung der Beugungsexperimente wird mit den entsprechenden Softwarepaketen der Diffraktometerhersteller gesteuert. Dabei werden zunächst aus den Orientierungsaufnahmen das Kristallsystem und die Gitterparameter ermittelt, um schließlich anhand der beobachteten Intensitäten und Elementarzelle die endgültigen Messparameter (Winkelinkrement, Belichtungszeit pro Aufnahme, Winkelbereich, Detektorabstand) für die Aufnahme eines Intensitätsdatensatzes zu wählen. Die Beurteilung der Kristallqualität erfolgt anhand verschiedener Parameter wie Indizierung, Standardabweichungen der Zellkonstanten, Mosaizität und Übereinstimmung äquivalenter Reflexe. Zur Analyse und Integration der Daten, sowie der Datenreduktion, wird das Programm X-Area (Stoe) [168] oder CRYCALISPRO (Agilent Technologies) [169] verwendet. Die Standardanalyse umfasst die Peaksuche in allen Aufnahmen, die Inspektion des reziproken Raumes, Indizierung und Verfeinerung der Zellkonstanten für die Integration und, falls nötig, die Begutachtung des reziproken Raumes durch Rekonstruktion der reziproken Schichten. Die Integration der Reflexprofile erfolgt durch Anpassung eines Ellipsoides um jede Reflexposition und Summation der enthaltenen Pixelintensitäten. Lorentz- und Polarisationskorrektur werden automatisch durch die Software vorgenommen. Die Lage der Peakmaxima

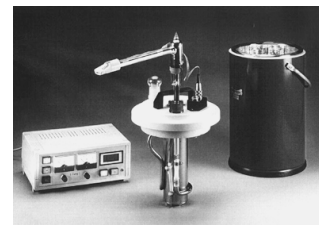


Abb. 33: Verdampfungseinheit für flüssigen Stickstoff zur Kristallkühlung nach [162, 163]

kann schließlich dazu benutzt werden, die Gitterparameter nochmals zu verfeinern. So können bei Verwendung aller im Raum verteilten Reflexe systematische Fehler durch Kristall- oder Gerätezentrierung weitgehend herausgemittelt werden.

Aufgrund der Kristallpräparationsmethode ist die Kristallmorphologie nur schwer erkennbar und eine numerische Absorptionskorrektur der Datensätze nicht möglich. Deshalb wird bei der Korrektur der IPDS-Daten anhand des am fertigen Strukturmodell berechneten Absorptionskoeffizienten μ eine semiempirische Absorptionskorrektur mit äquivalenten Reflexen unter Verwendung der Programme X-RED (Stoe) [170] und X-SHAPE (Stoe) [171] durchgeführt. Dazu werden mit X-RED bis zu 5000 starke Reflexe aus der Reflexdatei entnommen und in symmetrieäquivalente Gruppen eingeteilt. X-SHAPE passt nun einen Kristallhabitus so an, dass die symmetrieäquivalenten Reflexe möglichst gleiche Intensität aufweisen. Anhand dieses Habitus werden die Reflexintensitäten numerisch korrigiert. In CRYCALISPRO stehen sowohl eine empirische Absorptionskorrektur mittels Kugelflächenfunktionen als auch eine numerische Korrektur über die Integration eines grafisch angepassten Kristallflächenmodells und des Strahlprofils zur Verfügung.

Die Suche nach systematischen Auslöschungen zur Bestimmung des Bravais-Typs und der Raumgruppe erfolgt routinemäßig mithilfe des Programms XPREP (Bruker) [172] und GRAL (Agilent Technologies) [169], dessen Ergebnis immer anhand der Darstellung des Beugungsbildes im reziproken Raum überprüft werden sollte. Nur so können evtl. Fremdreflexe, Verzwilligungen, Satellitenreflexe oder diffuse Streubeiträge sicher erkannt und bei der weiteren Behandlung entsprechend berücksichtigt werden. Die Strukturen werden mithilfe von Patterson oder Direkten Methoden unter Verwendung des Programms SHELXS [173, 174] oder über *charge flipping* mit den Programmen SUPERFLIP [175] und EDMA [176] gelöst und das Strukturmodell anschließend in einem *least-squares* Verfeinerungsverfahren gegen F^2 mit dem Programm SHELXL [173, 174] verfeinert.

Als grafische Oberfläche für alle Strukturverfeinerungen dient das Programm Olex2 [177]. Alle Strukturen werden schließlich mit dem Programmpaket PLATON [178, 179] analysiert. Hervorzuheben sind hierbei die Programme ADDSYM und STRUCTURETIDY, die übersehene Symmetrien finden und die Struktur in die Standardaufstellung überführen können. Die grafische Analyse sowie die Visualisierung der Strukturen erfolgt mit den Programmen Diamond [180] und Schaka199 [181].

Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Charakterisierung und Phasenanalyse der bei Raumtemperatur stabilen Verbindungen werden Röntgenbeugungsexperimente an Pulverproben vorgenommen. Alle Messungen werden an einem STADI P Pulverdiffraktometer (Stoe & Cie GmbH, Darmstadt) in Debye-Scherrer-Geometrie durchgeführt. Als Röntgenstrahlung dient dabei Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$), die mittels eines gebogenen Germaniumeinkristalls (111) monochromatisiert wird. Die ebene, dünne Probe (zwischen zwei Folien) oder eine Kapillare befindet sich in der Mitte des Messkreises in Transmissionsstellung. Zur Sammlung der Intensitätsdaten wird ein Microstrip Solid State Detektor (MYTHEN 1K, Dectris Ltd., Baden, CH) eingesetzt. Der Aufbau des Diffraktometers ist in Abb. 34 schematisch dargestellt.

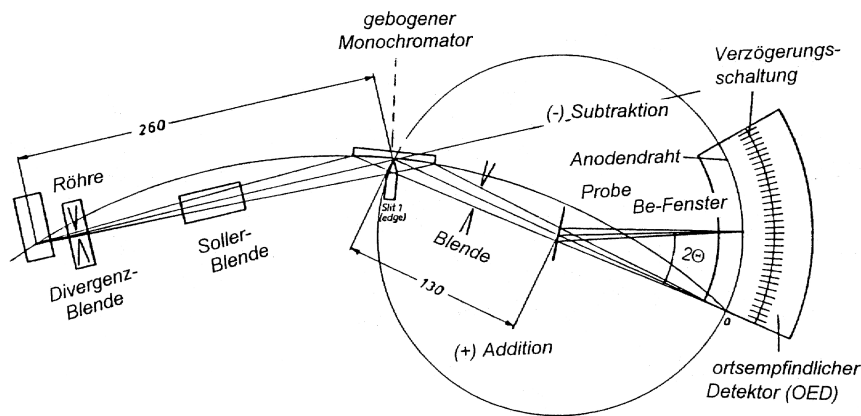


Abb. 34: Strahlengang des verwendeten Pulverdiffraktometers STADI P der Firma Stoe [182].

Aufgrund der Luftempfindlichkeit der Proben werden diese unter Argonatmosphäre in Markröhrchen für röntgenografische Aufnahmen (Fa. W. Müller, Schönwalde) präpariert und in Transmission vermessen. Dazu werden die Proben zunächst in einem Achatmörser fein zerrieben und anschließend durch leichtes Zupfen mit der Pinzette in das Markröhrchen gefüllt.⁹ Da bei Transmissionsmessungen leicht Absorptionseffekte auftreten, muss auf eine geeignete Wahl des Röhrchendurchmessers geachtet werden. Gegebenenfalls ist die Beimengung von gepulvertem Lindemannglas notwendig. Um partikelstatistische Fehler aufgrund der geringen Substanzmenge zu vermeiden, rotiert das Röhrchen mit der möglichst fein gepulverten Probe während der Messungen und die Intensitäten werden aus mehreren Scans aufsummiert.

Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgt mit dem Programmpaket WinXPOW (Stoe) [183]. Dabei werden die Messdaten zunächst mithilfe des Programms GRAPHICS geladen und am untergrundkorrigierten Diffraktogramm eine Peaksuche durchgeführt. Zur Phasenanalyse steht mit dem Programm SEARCH / MATCH die PDF-Datenbank des ICDD zur Verfügung, mit deren Hilfe das gemessene Diffraktogramm mit Literaturdaten verglichen werden kann und eventuelle kristalline Nebenprodukte identifiziert werden können. Um die erhaltenen Phasen vollständig zu charakterisieren, können die Reflexe mittels des Programms INDEX & REFINE und 3 verschiedenen Algorithmen indiziert werden. Eine anschließende Verfeinerung der Zellparameter und des Nullpunktes schließen die Analyse des Diffraktogramms ab.

Schwingungsspektroskopie

Raman-Untersuchungen von Pulverproben werden an einem dispersiven DXR SmartRaman Spektrometer (Thermo Scientific, USA) mit depolarisierter Single-Mode-Laserdiode ($\lambda = 780 \text{ nm}$, max. Leistung 14 mW) durchgeführt. Durch Einsatz eines Triplet-Spektrographen mit Full-Range-Gitter kann das gesamte Spektrum von 50 cm^{-1} bis 3300 cm^{-1} mit einer spektralen Auflösung von 5 cm^{-1} FWHM aufgenommen werden. Es stehen je 2 konfokale Loch- und Schlitzblenden mit $25 \mu\text{m}$ und $50 \mu\text{m}$ zur Verfügung, die automatisch gewechselt werden können. Zur Probenfixierung dient eine 180-Degree-Sampling-Halterung für Röhrchen.

⁹ Zur besseren Handhabung und zum Schutz des Markröhrchens kann dieses während der Befüllung in die Spitze einer Pasteurpipette gesteckt werden.

Die zu untersuchenden Proben werden im Handschuhkasten in Schmelzpunktröhrchen (\varnothing 2.0 mm) abgefüllt und unter Schutzgas verschlossen. Hierbei kann bei weniger empfindlichen Proben ein Pfropf aus Knetmasse verwendet werden; bei sehr luftempfindlichen Proben empfiehlt sich, das Ende des Röhrchens mit spitzer Handbrennerflamme zu verschmelzen.

Die Steuerung des Spektrometers sowie die Datenaufbereitung erfolgt mit der OMNIC Software Suite (Thermo Scientific, USA). Vor der Messung werden bei gegebener Laserleistung die Einstellungen der Blenden, des Fokus, der Belichtungszeit und die Anzahl der Scans bzgl. der gewünschten Auflösung und des Signal-Rausch-Verhältnisses optimiert. Nach der Messung wird das Spektrum automatisch mithilfe der Software korrigiert (Untergrund, wellenlängenabhängige Intensität am CCD-Detektor, Spikes, Fluoreszenz). Die grafische Darstellung der Daten erfolgt hier mit dem Programm GNUPLLOT [184].

Spezieller Teil

Ausgangsverbindungen

Darstellung und Reinigung der verwendeten Alkalimetalle

Die Darstellung von Rb und Cs erfolgt nach HACKSPILL [155]. Dazu werden etwa 30 g (0.25 mol bzw. 0.18 mol) RbCl oder CsCl (98 %, ABCR, Karlsruhe), die über Nacht bei 300 °C im dynamischen Vakuum (2×10^{-3} mbar) vortrocknet werden¹⁰, zusammen mit ungefähr 30 g oder 21 g (1.5 mol bzw. 1.1 mol) Ca-Granulat (99.5 %, ABCR, Karlsruhe) schichtweise in einen Edelstahlzylinder vorgelegt. Dabei ist es ratsam, stärkeres Klopfen und Rütteln wegen der dann stattfindenden Entmischung des Schüttgutes zu vermeiden. Das Reaktionsgemisch im Zylinder wird gut mit einem Bausch Glaswolle verschlossen (3), um das Herausspritzen des geschmolzenen Alkalimetalls während der Reaktion zu verhindern. Die verwendete Glasapparatur wird einen Tag vor Versuchsbeginn mit Königswasser ausgekocht, gründlich mit entionisiertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank getrocknet. Zur Entfernung letzter Wasserspuren heizt man mit dem Bunsenbrenner dreimal unter Vakuum aus. Anschließend überführt man den Stahlzylinder (1) vorsichtig in die über (5) an die Schutzgasanlage angeschlossene Glasapparatur und platziert diese in einem schräggestellten Röhrenofen (2) mit Thermoelement (4) (Abb. 35).

Nach der Evakuierung der Apparatur wählt man das Temperaturprogramm des Ofens so, dass die Edukte zunächst noch über Nacht bei 500 °C im dynamischen Vakuum getrocknet werden können. Anschließend erhöht man die Temperatur mit einer Aufheizrate von 50 °C h^{-1} auf 850 °C, welche dann min. 3 h gehalten werden sollte. Dabei ist darauf zu achten, dass die Temperatur bis zum Abschmelzen des Ansatzrohres mit dem Rohmetall nicht mehr sinkt. Da die erforderliche Reaktionstemperatur nahe am Erweichungspunkt des verwendeten Glases liegt, schmiegt sich der untere Teil der Apparatur eng an den Stahlzylinder an. Durch eine Abkühlung entstünden Risse und die Reinheit des Rohmetalls würde durch einbrechende Luft stark gemindert.

Während der ganzen Reaktionszeit wird weiterhin am dynamischen Vakuum gearbeitet. Bereits bei Temperaturen knapp unter 600 °C kann abgeschiedenes Alkalimetall oberhalb des seitlichen Ansatzes beobachtet werden. Um die Kondensation des entstehenden Alkalimetalls zu erleichtern, kann die Glaswandung oberhalb des Ansatzrohres mit einem feuchten Tuch gekühlt werden. Das kondensierte Alkalimetall wird mit kleiner Bunsenbrennerflamme nach unten bis in die Spitze des Ansatzrohres getrieben. Nachdem binnen einer Stunde kein weiteres Metall mehr abgeschieden wird, ist die Reaktion beendet und der Ansatz kann unter Argon abgeschmolzen werden (6).

¹⁰ RbCl und CsCl sind sehr hygroskopisch! Um lange Vortrocknungszeiten zu vermeiden, sollte die Aufbewahrung in einem Handschuhkasten unter Argonatmosphäre erfolgen.

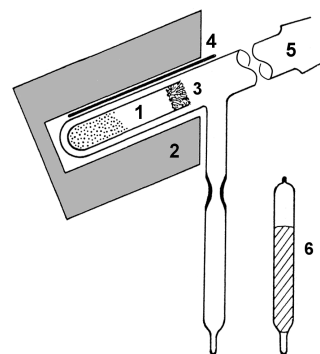
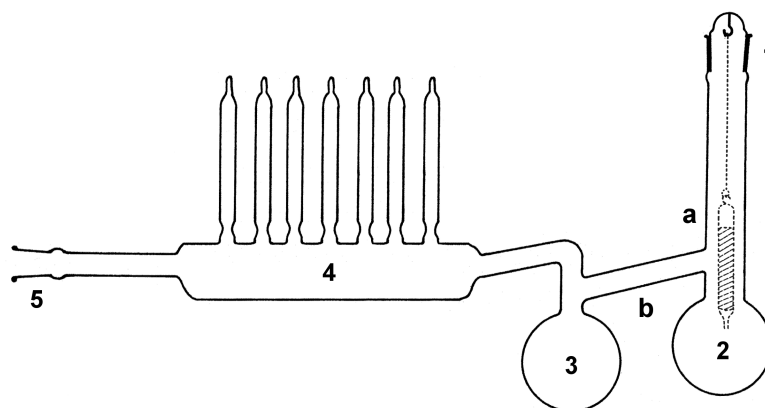


Abb. 35: Glasapparatur zur Darstellung von Rb und Cs nach HACKSPILL [155]. In Ampullen abgeschmolzen kann das Rohmetall bis zur Reinigung aufbewahrt werden.

Abb. 36: Apparatur zur destillativen Reinigung von Rb und Cs [155]. Eine Variante mit mehreren v-förmig angeordneten Ansätzen wird verwendet, um das reine Metall ggf. gleich in kleinere Portionen aufzuteilen.



Um Verunreinigungen zu entfernen, wird das Rohalkalimetall in einer speziellen Glasapparatur destilliert (Abb. 36). Dazu wird die mit Draht umwickelte Ampulle mit dem Metall unter Argongegenstrom am unteren Ende geöffnet, mithilfe eines Hakens an der Schliffkappe aufgehängt und so bei (1) in die Apparatur eingeführt. Anschließend erhitzt man die Ampulle in der geschlossenen Apparatur, um das Alkalimetall vollständig zu schmelzen. Durch kurzes Evakuieren der Apparatur über (5) wird die Ampulle geleert. Auf diese Weise kann die gewünschte Menge an Alkalimetall portionsweise in den ersten Kolben (2) überführt werden. Man schmilzt die Apparatur nun unter Argon oberhalb von Kolben (2) ab, sodass der Zugang zu Kolben (3) offen bleibt. Jetzt kann das Alkalimetall im dynamischen Vakuum durch Erhitzen mit der Bunsenbrennerflamme in Kolben (3) destilliert werden. Eventuell kann der Einsatz mehrerer Bunsenbrenner¹¹ den Destillationsvorgang beschleunigen. Nachdem alles Metall von Kolben (2) nach Kolben (3) destilliert und die Apparatur anschließend auch hinter Kolben (1) abgeschmolzen worden ist, kann das Metall in den „Kammteil“ (4) destilliert werden. Durch Drehen der gesamten Apparatur um ihre Längsachse wird das Alkalimetall in die seitlichen Ansatzrohre überführt und in Ampullen portioniert abgeschmolzen.

¹¹ Es ist aber immer peinlichst darauf zu achten, dass möglichst flächig erhitzt wird, da durch zu starke punktuelle Hitze die Gefahr der Glaserweichung sehr groß ist!

Da die Reinigung von Natrium und Kalium über Destillation aufgrund deren Reaktivität gegenüber Glasbestandteilen und der erforderlichen hohen Temperaturen den Einsatz von erheblich aufwendigeren Stahlapparaturen erfordert, wird die Reinigung von kommerziell bezogenem Natrium und Kalium durch sukzessive Seigerung durchgeführt. Dazu wird die gewünschte Menge an Alkalimetall, nachdem es unter Petrolether mit einem Messer von Schutzöl (Paraffinöl) und äußeren Krusten befreit worden ist, in eine Seigerapparatur überführt. Man evakuiert die Apparatur mit den Metallstücken über Nacht, um letzte Spuren von anhaftendem Petrolether zu entfernen. Dann kann das Metall durch vorsichtiges Schmelzen unter Schutzgas und Schütteln von den Verunreinigungen befreit und in die seitlichen Ansatzrohre dekantiert werden. Vor dem Seigern empfiehlt es sich, die Apparatur mit Königswasser auszukochen und nach dem Waschen mit Wasser gründlich zu trocknen. Insgesamt werden drei derartige Seigerungsschritte durchgeführt, um Natrium und Kalium der gewünschten Reinheit zu erhalten. Das gereinigte Metall kann am Schluss in kleinen Portionen in abgeschmolzenen Glasampullen unter Schutzgas aufbewahrt werden.

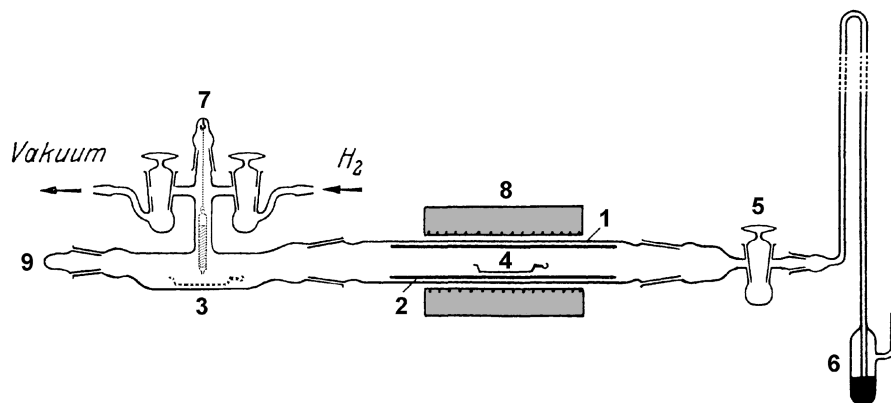


Abb. 37: Apparatur zur Darstellung der Alkalimetallhydride MH (M = Na – Cs) [155].

Darstellung der Alkalimetallhydride

Die Alkalimetallhydride MH (M = Na – Cs) sind bezüglich des Zerfalls in die Elemente bei Raumtemperatur und einem Wasserstoffpartialdruck von 1 bar thermodynamisch stabil [7]. Deshalb lassen sich die Hydride von Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium bei nicht zu hohen Temperaturen aus den Elementen darstellen [155]. Die Synthese von LiH benötigt dagegen höhere Temperaturen und eine leicht abgewandelte Reaktionsführung. Die Reaktivität und somit Empfindlichkeit der Alkalimetallhydride nimmt von Li nach Cs stark zu, weshalb bei der Darstellung und Aufarbeitung peinlichst auf Ausschluss von Wasser und Sauerstoff zu achten ist.

Zur Darstellung der Hydride nach E. ZINTL und A. HARDER dient die in Abb. 37 dargestellte modifizierte Apparatur. Als Reaktor dient ein langes Quarzglasrohr (1), das durch Einlegen eines Rohres (2) aus kohlenstoffarmem Edelstahl (V2A) vor der Einwirkung von Alkalimetalldämpfen geschützt ist und welches mithilfe eines aufklappbaren Röhrenofens (8) auf die gewünschte Temperatur gebracht werden kann. Über das Anschlussstück (3) kann das Rohr mit Argon oder Wasserstoff beschickt und evakuiert werden. Außerdem erfolgt hier das Beschicken des Edelstahlschiffchens (4) mit Alkalimetall. Am anderen Ende des Rohres ist über einen Sackhahn (5) ein großes Manometer (6) angeschlossen, welches Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthält.

Nach dem das Reaktionsrohr dreimal bei 2×10^{-3} mbar ausgeheizt und mit Argon gespült worden ist, kann über den senkrechten Teil (7) eine Ampulle mit Alkalimetall eingeführt und das Metall in das bereitstehende Schiffchen hinunter geschmolzen werden. Typische Ansatzgrößen enthalten etwa 1 bis 1.5 g Alkalimetall. Anschließend wird das Schiffchen mithilfe eines langen Stahldrahtes langsam im Argongegenstrom in die Reaktionszone gezogen und die Apparatur wieder verschlossen. Nachdem das Argon an der Vakuumpumpe entfernt worden ist, gibt man ca. 660 torr Wasserstoff in die Apparatur. Die Reaktion erfolgt unter ruhender H_2 -Atmosphäre langsam durch Erhitzen auf 400 °C. Der Ofen wird innerhalb von mindestens 3 h auf 350 °C aufgeheizt und die Temperatur sukzessive in Abständen eines halben Tages um 10 °C erhöht, bis die Endtemperatur von 400 °C erreicht sind.¹² Der Reaktionsverlauf kann anhand des Manometers über den Verbrauch an Wasserstoff überprüft werden; von Zeit zu Zeit wird H_2 bis zu einem Druck von 660 torr ergänzt.

¹² Wird der Ofen zu schnell aufgeheizt, ist das Produkt mit Alkalimetall verunreinigt. Wird die Temperatur von 400 °C nicht erreicht, so verläuft die Reaktion sehr langsam und meist unvollständig.

¹³ Bei einer Menge von etwa 1 g Metall sollte die Endtemperatur mind. 7 Tage gehalten werden, um eine vollständige Umsetzung zu erzielen.

Das entstehende Reaktionsprodukt scheidet sich an den beiden kühleren Enden des Stahlrohres in Form watteartiger Aggregate aus weißen Kristallnadeln ab; schließlich ist die ganze Querschnittsfläche zugewachsen. Zeigt das Manometer innerhalb eines Tages keine Druckabnahme mehr an, ist die Reaktion beendet.¹³ Schließlich wird der Ofen innerhalb von 4 h auf Raumtemperatur abgekühlt und der Wasserstoff in der Apparatur durch Argon ersetzt. Unter strömendem Schutzgas wird das Hydrid mithilfe eines langen Glasspatels in das Anschlussstück (5) gebracht und über die seitliche Schliffverbindung (9) in ein vorbereitetes Schlenkgefäß überführt. Aufgrund der Empfindlichkeit gegenüber Wasser werden die so erhaltenen Hydride im Handschuhkasten unter Schutzgas aufbewahrt.

Bei RbH und CsH handelt es sich um weiße, watteartige, hygroskopische Substanzen, wie von ZINTL und HARDER beschrieben [185]. Sie neigen beim Erwärmen unter inerter Atmosphäre noch vor dem Erreichen des Schmelzpunktes zum Zerfall in die Elemente und reagieren mit Wasser heftig unter violetter Flammenerscheinung und dumpfem Knall. Um die Identität zu überprüfen, wird exemplarisch eine Probe des dargestellten RbH im Markröhrchen (\varnothing 0.5 mm) präpariert und röntgenografisch untersucht. Das Diffraktogramm entspricht dem PDF-Datensatz (3-597) von RbH; durch eindeutige Indizierung aller gemessener Reflexe in der richtigen Raumgruppe ist die Phasenreinheit bezüglich kristalliner Nebenprodukte somit zweifelsfrei festgestellt.

Darstellung der Alkalimetallchalkogenide

¹⁴ Dieser Flux liefert nicht nur die Reaktionspartner, sondern stellt auch die Schmelze bereit, in der die Reaktion schneller ablaufen kann.

Eine elegante Synthesemethode für Alkalichalkogenidometallate [144, 145] ist die Verwendung eines reaktiven Flussmittels.¹⁴ Die dafür benötigten Alkalichalkogenide M_2Q_x ($M = \text{Li} - \text{Cs}$; $Q = \text{S, Se, Te}$; $x = 1 - 4$) können durch direkte Reduktion der Chalkogene in flüssigem Ammoniak gewonnen werden [186, 187]. Hierfür wird die Ampulle mit dem Alkalimetall im Argongegenstrom geöffnet, das Alkalimetall durch Erwärmung geschmolzen und durch kurzes Evakuieren in das Schlenkrohr vorgelegt. Durch Rückwägung der leeren Ampulle kann die eingesetzte Masse an Alkalimetall bestimmt werden. Unter Kühlung des Schlenkgefäßes bei -76°C wird die berechnete stöchiometrische Menge fein gepulvertes Chalkogen im Argongegenstrom zugegeben. Anschließend werden ca. 30 mL Ammoniak aus dem Vorratsgefäß in das Schlenkrohr kondensiert. Nach kräftigem Schütteln wird der Reaktionsansatz ca. eine Woche bei -37°C gelagert.

Um dem von W. KLEMM ET AL. beschriebenen Problem der Passivierung während der Reaktion von Natrium- und Cäsiumlösungen in flüssigem Ammoniak mit Chalkogen Rechnung zu tragen, werden diese Ansätze in einem H-Rohr durchgeführt. Hierbei werden die Edukte in getrennten Schenkeln vorgelegt und bei der Kondensation darauf geachtet, dass die blaue Cäsiumlösung in kleinen Portionen in den anderen Schenkel mit Chalkogen gebracht wird. Erst nach der Entfärbung der Lösung auf der Chalkogenseite wird neues Metall überführt. Zur Isolation der Produkte wird das Ammoniak durch Rückkondensation in das Vorratsgefäß entfernt. Dabei erfolgt Entfärbung der teilweise noch blauen Lösungen und es präzipitiert sofort, je nach Chalkogenidanteil farbloses, leicht oder stark gelbes bis orangefarbenes Alkalimetall-(poly-)chalkogenid. Nachdem das restliche Ammoniak im Vakuum entfernt worden ist, empfiehlt es sich, das erhaltene Produkt

noch ca. 1 h im dynamischen Vakuum (2×10^{-3} mbar) bei 400 °C zu tempern, da noch anhaftendes, fein verteiltes Alkalimetall zu erhöhter Reaktivität¹⁵ der Produkte führt. Die so erhaltenen, jetzt merklich helleren Alkalimetallchalkogenide werden aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit im Handschuhkasten aufbewahrt.

¹⁵ Ungetemperte Produkte sind an Luft pyrophor!

Die Reaktionen laufen bei sauberem Arbeiten nahezu quantitativ ab. Da die Alkalimetallchalkogenide in den Hochtemperatursynthesen zum einen als Quellen für Chalkogenid- und Alkalimetallionen, zum anderen als reaktive Schmelze dienen, muss nicht unbedingt übermäßiger Wert auf ihre Reinheit gelegt werden. In der Regel sind auf oben beschriebenem Wege hergestellte Alkalimetallchalkogenide bereits fast phasenrein. Um dies dennoch exemplarisch zu überprüfen, werden 4 Proben des dargestellten Rb_2S und K_2Se – je eine vor dem Tempervorgang und eine danach – in Markröhrchen (\varnothing 0.5 mm) präpariert und ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen.

Während im Rohprodukt noch Fremdreﬂexe vor allem im 2θ -Bereich von 20 bis 40° auftreten, ist das getemperte Produkt phasenrein. Das Diffraktogramm entspricht dem PDF-Datensatz (75-518) für Rb_2S und (77-2153) für K_2Se . Die Verunreinigungen im ungetemperten Produkt lassen sich jedoch mithilfe der Datenbank nicht zuordnen. Durch die eindeutige Indizierung aller gemessener Reflexe in der richtigen Raumgruppe ist die Phasenreinheit der synthetisierter Alkalimetallchalkogenide bezüglich kristalliner Nebenprodukte zweifelsfrei festgestellt.

Darstellung von Siliciumdisulfid

Neben kommerziell erworbenem SiS_2 wird auch eigens hergestelltes verwendet. Die Darstellung von SiS_2 nach H. SCHÄFER [188, 189] erfolgt durch Umsetzung der Elemente bei 800 °C. Dazu werden stöchiometrischen Mengen Silicium und Schwefel in eine Quarzampulle gegeben und unter Vakuum abgeschmolzen. Nachdem die Reaktionsmischung mit einer Heizrate von 50 °C h^{-1} auf 800 °C aufgeheizt worden ist, wird diese Temperatur für 24 h gehalten, um die Probe schließlich mit einer Rate von 50 °C h^{-1} wieder auf Raumtemperatur abzukühlen. Am kühleren Ende der Ampulle befinden sich feine farblose Nadeln, während der Großteil des Reaktionsgemisches am anderen Ende der Ampulle als gräulich weißes Pulver vorliegt.

Zur Bestimmung der Reinheit beider Produkte werden fein gepulverte Proben in Markröhrchen (\varnothing 0.5 mm) abgefüllt und röntgenografisch charakterisiert. Der Vergleich der Diffraktogramme mit dem PDF-Datensatz (3-144) für orthorhombisches SiS_2 ergibt, dass noch elementares Silicium (27-1492) als Nebenprodukt vorliegt. Eine quantitative Phasenanalyse anhand der Intensitätsverhältnisse der beobachteten Peaks ergibt für das gekaufte Produkt noch 4 % Massenanteil Silicium, während im selbst dargestellten SiS_2 noch ein Massenanteil von 10 % Silicium vorhanden sind. Außerdem erscheinen die Peaks im Diffraktogramm des Produkts aus eigener Herstellung breiter, was auf eine geringere Kristallinität zurückzuführen ist, da beide Proben gleich sorgfältig bei der Präparation zerrieben worden sind. Da elementares Silicium weder bei der Ammonolyse noch bei der Reaktion mit Alkalimetall in flüssigem Ammoniak in Form von unerwünschten Nebenreaktionen stört, wird auf eine weitere Reinigung des eingesetzten SiS_2 durch Sublimation verzichtet.

Darstellung des binären Arsenselenids As_4Se_4

Die Darstellung von As_4Se_4 erfolgt gemäß [190] aus den Elementen. In einer ausgeheizten Ampulle aus Duranglas wird ein innig verriebenes stöchiometrisches Gemisch aus Arsen und Selen zunächst bei 500°C zur Reaktion gebracht und anschließend 96 h bei 255°C getempert. Danach lässt man zur langsamen Kristallisation innerhalb von 24 h auf Raumtemperatur abkühlen. Das grauschwarze Produkt wird im Handschuhkasten aus der Ampulle isoliert, gepulvert und bis zur weiteren Verwendung dort aufbewahrt.

Darstellung von Tricäsium-undecaphosphid, Cs_3P_{11}

Alkalimetall-undecaphosphide können durch Erhitzen eines stöchiometrischen Gemisches aus den Elementen in dickwandigen Duranglasampullen oder Ampullen aus Tantal dargestellt werden [191]. Dazu wird die berechnete Menge der Elemente¹⁶ für eine typische Ansatzgröße von 5 g Phosphid in die jeweilige Ampulle unter Schutzgas eingeschlossen. Aufgrund des hohen Phosphordrucks und der korrodierenden Wirkung der Metalle in der Ampulle empfiehlt sich, die eigentliche Reaktionsampulle mit einer Schutzampulle (Außenampulle) zu umgeben (Abb. 38). Anschließend werden die Ansätze in schräg gestellten Röhrenöfen innerhalb von 20 h auf 450°C erhitzt. Die Temperatur wird für 72 h gehalten, bevor sich der Reaktionsansatz innerhalb von 24 h wieder auf Raumtemperatur abkühlen darf. Um ein homogenes Produkt zu erhalten, wird der erhaltene Schmelzkuchen unter Schutzgas im Mörser fein verrieben und ein zweites Mal mit der gleichen Prozedur getempert.

Das braune Rohprodukt kann anschließend in einem H-Rohr durch mehrmalige Extraktion mit flüssigem Ammoniak gereinigt werden, da das gewünschte Undecaphosphid M_3P_{11} im Vergleich zu anderen Nebenprodukten aus der Reaktion (v. a. M_3P_7 und $\text{MP}_{10,3}$) besser löslich ist. Nach Redestillation des Ammoniaks und vollständiger Trocknung des reinen Phosphids im Vakuum wird das luftempfindliche, rotbraune Produkt unter Argon in Glasampullen eingeschmolzen.

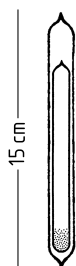


Abb. 38: Reaktionsampulle zur Synthese der Alkalimetallphosphide.

Darstellung der ternären Alkalimetallchalkogenidometallate

Die Darstellung von Na_2GeSe_3 erfolgt gemäß [44] aus den Elementen. Dazu wird ein stöchiometrisches Gemisch aus Germanium und Selen mit überschüssigem Natrium in einer Kieselglasampulle langsam innerhalb von 13 h auf 800°C erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch 6 h bei max. Temperatur getempert worden ist, lässt man mit einer Rate von 1°C min^{-1} abkühlen. Nach Öffnen der Ampulle im Handschuhkasten wird das zitronengelbe Produkt gepulvert und bis zur weiteren Verwendung unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt. Zur Überprüfung der Phasenreinheit sei auf die Arbeiten von T. HANAUER verwiesen [148].

Die Synthese von NaAsSe_2 erfolgt nach [192]. Hierfür wird ein stöchiometrisches Elementgemisch aus Arsen und Selen mit überschüssigem Natrium in einer Kieselglasampulle langsam innerhalb von 13 h auf 700°C erhitzt. Nachdem das Gemenge 6 h bei max. Temperatur getempert worden ist, lässt man mit einer Rate von 1°C min^{-1} abkühlen. Nach Öffnen der Ampulle im Handschuhkasten wird das dunkelbraune Produkt gepulvert und bis zur weiteren Verwendung unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt.

Für die Herstellung des eingesetzten Na_3SbSe_4 nach [193] wird ein stöchiometrisches Gemisch aus Antimon, Selen und überschüssigem Natrium in einer Quarzampulle zunächst mit 30°C h^{-1} auf 300°C , dann mit 60°C h^{-1} auf 700°C erhitzt. Nachdem die Probe 24 h getempert worden ist, lässt man anschließend auf Raumtemperatur abkühlen. Nach dem Öffnen der Ampulle im Handschuhkasten wird das orange Produkt gepulvert und bis zur weiteren Verwendung unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt.

Zur Bereitung des eingesetzten Na_3AsSe_4 wird zunächst das Hydrat $\text{Na}_3\text{AsSe}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ nach der Vorschrift von B. KREBS gewonnen [194]. Dazu werden zu einer Lösung von 12 g (96 mmol, 3.8 eq.) Na_2Se in 20 mL H_2O portionsweise 9.7 g (25 mmol, 1.0 eq.) As_2Se_3 und 4.0 g (50 mmol, 2.0 eq.) Se gegeben. Die Lösung wird 4 h auf 60°C erhitzt und dann auf die Hälfte ihres Volumens eingedampft. Zur Kristallisation des tiefroten Hydrates kühlt man die Mutterlauge im Eisbad und saugt schnell über ein Ahlinsches Rohr ab. Aufgrund der Empfindlichkeit von $\text{Na}_3\text{AsSe}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ gegenüber Oxidation an Luft wird das Rohr sofort in ein vorbereitetes Schlenkgefäß gegeben und mit Argon sekuriert. Um das Hydratwasser zu entfernen, wird das Produkt über Nacht bei 80°C am dynamischen Vakuum getrocknet. Dabei verwitern die Kristalle merklich und erscheinen bräunlich trüb. Bis zur weiteren Verwendung wird das Edukt unter Schutzgas im Handschuhkasten aufbewahrt.

Weitere eingesetzte Edukte

Die verwendeten Elemente und Substanzen sowie deren Bezugsquellen sind in Tab. 4 angegeben.

Lithium	99 %, Chemmetal, Langelshiem
Natrium	98 %, Merck, Darmstadt
Kalium	98 %, Merck, Darmstadt
Calcium	99.9 %, Merck Eurolab, Darmstadt
Barium	99 %, Sigma Aldrich, Taufkirchen
18-Krone-6	purum, 99.0 %, Fluka, St. Gallen, CH
crypt-222	Merck Eurolab, Darmstadt
(PPh ₄)Br	99 %, Sigma Aldrich, Steinheim
Aberlyst 15	20-50 mesh, Fluka, St. Gallen, CH
Silicium	99 %, ABCR, Karlsruhe
Germanium	99 %, Haines & Maasen, Bonn
Phosphor, rot	electronic grade, Hoechst, Köln
Arsen, grau	99 %, Sigma Aldrich, Taufkirchen
Schwefel	reinst, Sigma Aldrich, Steinheim
Selen, amorph	99.999 %, Alfa Aesar, Karlsruhe
Tellur	99.999 %, Strem Chemicals, Newburyport, USA
As_4S_4	99.99 %, ABCR, Karlsruhe
As_2Se_3	99.999 %, Strem, Kehl
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	p. a., Merck, Darmstadt
$\text{Na}(\text{OBz})$	99 %, VWR BDH Prolabo, Darmstadt
NaOH , Plätzchen	p. a., Merck, Darmstadt
Essigsäure	100 % (Eisessig), Merck, Darmstadt
Ethanol	p. a., Merck, Darmstadt

Tab. 4: Verwendete Edukte und ihre Herkunft.

EINE ELEGANTE MÖGLICHKEIT Ammoniumverbindungen in flüssigem Ammoniak herzustellen, ist das Entfernen der jeweiligen Alkalimetallkationen mithilfe eines sauren Ionenaustauschers, welcher Protonen zur Bildung von NH_4^+ bereitstellt. Als Ionenaustauscher wird Amberlyst-15 (H^+ -Form, 20-50 mesh, Fluka, St. Gallen, CH) verwendet. Um Schwermetall- und vor allem Eisenverunreinigungen zu entfernen, wird das Austauschermaterial zweimal mit trockenem MeOH gewaschen und anschließend 5 h bei 100 °C und 2×10^{-3} mbar getrocknet.

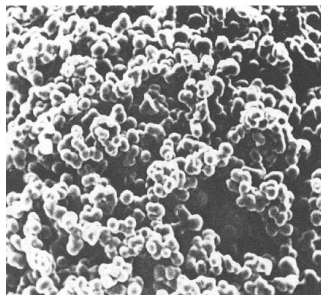
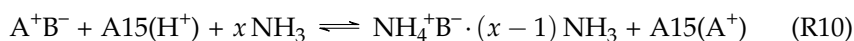


Abb. 39: SEM-Aufnahme ($\times 100$ Vergrößerung) der Mikrokugeln von Amberlyst-15 [195].

Der Vorteil von Amberlyst-15 ist seine hohe Porosität und somit große spezifische Oberfläche (Abb. 39). Als stark saurer Ionenaustauscher findet er bei der Katalyse organischer Reaktionen in nichtwässrigen Lösungsmitteln und bei der Entfernung der Kationen aus diesen Lösungen Verwendung [195]. Die aktiven Gruppen auf dem Polystyrolträgermaterial bestehen aus stark sauren Sulfonsäuregruppen. Nachfolgende Reaktion (Rkt. R10) soll das angenommene Gleichgewicht in flüssigem Ammoniak, das zum gewünschten Ammoniumsalz führt, anhand einer einfachen ionischen Verbindung A^+B^- (mit A^+ -Kationen und B^- -Anionen) verdeutlichen.



Zur Wiederverwendung des Ionenaustauschers wird dieser zunächst einmal mit MeOH und Wasser gewaschen. Anschließend können die Sulfonsäuregruppen mit 3 M HCl regeneriert werden. Danach wäscht man so lange mit Wasser, bis das Eluat frei von Cl^- ist und neutral (pH 7) reagiert. Im getrockneten Zustand sollte Amberlyst-15 nur unter Schutzgas aufbewahrt werden, da durch die hohe Oberfläche leicht Wasser aus der Luft adsorbiert werden kann.

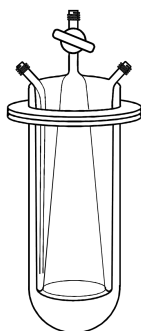


Abb. 40: Sublimationsapparatur nach Rettberg.

DER ZUR KOMPLEXIERUNG von Alkalimetallkationen eingesetzte Kronenether 18-Krone-6 muss vor seiner Verwendung von letzten Wasserspuren befreit werden. Dazu werden ca. 50 g 18-Krone-6 unter dynamischem Vakuum (2×10^{-3} mbar) bei 60 °C in einer Sublimationsapparatur nach RETTBERG sublimiert (Abb. 40). Nach etwa 5 h scheidet sich nichts mehr ab und man sublimiert über Nacht bei 70 °C weiter. Die Reinheitsüberprüfung, v. a. hinsichtlich der Anwesenheit möglicher Zersetzungsprodukte, erfolgt mittels NMR-Spektroskopie.

Ausbeute 48 g farblose Kristalle (182 mmol, 96 %). Smp. 39 °C. ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 3.69 (s, 24 H, H_1).

Im ^1H -NMR-Spektrum des gereinigten Produkts erscheint lediglich ein scharfes Singulett. Das so getrocknete 18-Krone-6 wird im Handschuhkasten oder in Schlenkgefäßen unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

Tetraselenidoarsenate(V) & -antimonate(V)

Triammonium-tetraselenidoarsenat(V)-Ammoniakat (1/11),
 $(\text{NH}_4)_3\text{AsSe}_4 \cdot 11 \text{NH}_3$

Darstellung & Kristallstrukturbestimmung

Das Ammoniakat $(\text{NH}_4)_3\text{AsSe}_4 \cdot 11 \text{NH}_3$ kann in kristalliner Form aus der Reaktion von Na_3AsSe_4 , das vorher über Nacht bei 80 °C bei 2×10^{-3} mbar getrocknet worden ist, und Amberlyst-15 in flüssigem Ammoniak erhalten werden. Dazu werden 0.5 g (1.09 mmol, 1.0 eq.) Na_3AsSe_4 zusammen mit 2.13 g (9.80 mmol, 9.00 eq.)¹⁷ Amberlyst-15 in ca. 20 mL Ammoniak zur Reaktion gebracht. Nach 2 Monaten Lagerung bei –37 °C sind sowohl am Material des Ionenaustauschers als auch an der Glaswand des Schlenkgefäßes viele signalgelbe Kristalle zu erkennen. Zur Charakterisierung wird ein Einkristall aus der tieforangenen Lösung im Schlenkgefäß isoliert und zur Messung auf dem Diffraktometer präpariert. Die erhaltenen Daten sind in Tab. 5 zusammengefasst.

Die erhaltenen Reflexdaten lassen sich zunächst mit einer orthorhombischen Zelle indizieren. Die Suche nach Elementarzellen höherer metrischer Symmetrie mit XPREP zeigt jedoch, dass die 3 möglichen monoklinen Aufstellungen der Zelle nur wenig kleinere R_{int} -Werte aufweisen. Die Analyse der systematischen Auslöschungen führt bei Wahl der orthorhombischen Aufstellung zur Raumgruppe $Pccn$, wobei nicht unbedingt eindeutig zu entscheiden ist, welche zonalen und seriellen Auslöschungsbedingungen erfüllt sind und welche nicht.

¹⁷ berechnet aus der max. Kapazität lt. Hersteller von 4.6 eq. kg⁻¹ und der Valenz der ausgetauschten Ionen.

Formel	(NH ₄) ₃ AsSe ₄ · 11 NH ₃		
<i>M</i> [g mol ^{−1}]	632.26		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)		
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	15.1463(16)	11.0752(11)	14.7240(16)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> [°]	90	90.076(9)	90
<i>V</i> [Å ³]	2469.9(4)		
<i>Z</i>	4		
<i>d</i> _{calc} [g cm ^{−3}]	1.700		
<i>μ</i> (Mo- <i>K</i> _α) [mm ^{−1}]	7.282		
<i>F</i> (000)	1248		
Kristallgröße [mm]	0.12×0.18×0.20		
Kristallfarbe	signalgelb		
Diffraktometer	Stoe IPDS I		
<i>T</i> [K]	123.0(2)		
Röntgenquelle, <i>λ</i> [Å]	Mo- <i>K</i> _α 0.71073		
Abs.-Korr.	semiempirisch		
Transm. <i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.1880	0.5039	
<i>θ</i> -Bereich [°]	2.3–25.5		
Compl.	0.993		
<i>hkl</i> -Bereich	−18 ≤ <i>h</i> ≤ 18	−13 ≤ <i>k</i> ≤ 13	−17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
alle Refl., unabh. Refl., <i>R</i> _{int}	33 601	4564	0.046
beob. Refl. (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))	3803		
Refl., Param.	4564	308	
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ , <i>S</i>	0.0240	0.0571	1.00
BASF	0.394(2)		
<i>ρ</i> _{min} , <i>ρ</i> _{max} [e Å ^{−3}]	−0.34	0.90	

Tab. 5: Kristallografische Daten von $(\text{NH}_4)_3\text{AsSe}_4 \cdot 11 \text{NH}_3$.

Verb.	RG	Lagesym. Anion	As-Se-Abstände [Å]	Lit.
[Li(NH ₃) ₄] ₃ AsSe ₄	$I\bar{4}3m$	$\bar{4}3m (T_d)$	2.3265(5) × 4	[196]
Na ₃ AsSe ₄ · 9 H ₂ O	$P2_13$.3. (C ₃)	2.321(1) 2.316(1) × 3	[194]
K ₃ AsSe ₄	$Pnma$.m. (C _S)	2.3068(5) 2.3267(4) 2.3109(3) × 2	[197]
Rb ₃ AsSe ₄	$Pnma$.m. (C _S)	2.310(2) 2.332(2) 2.311(2) × 2	[198]
Cs ₃ AsSe ₄	$Pnma$.m. (C _S)	2.306(3) 2.326(3) 2.313(2) × 2	[198]
Cs ₃ AsSe ₄ · H ₂ O	$P2_1/c$	1 (C ₁)	2.316(4) 2.313(4) 2.316(3) 2.308(4)	[199]
(NH ₄) ₃ AsSe ₄ · 11 NH ₃	$P2_1/c$	1 (C ₁)	2.3012(12) 2.3083(12) 2.3193(12) 2.3124(12)	–

Tab. 6: Vergleich bekannter Kristallstrukturen ternären Verbindungen und Solvate, die das Tetraselenidoarsenat(V)-Anion AsSe₄³⁻ enthalten. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind hervorgehoben

Die Strukturlösung trifft jedoch auf Probleme: a) Für die Raumgruppe $Pccn$ treten viele Verletzungen der Auslöschungen auf. b) Die Strukturlösung zeigt zwar tetraedrische AsSe₄³⁻-Anionen auf der Lage $4c$, jedoch werden nur N-Atome auf allgemeinen Lagen $8e$ gefunden. Wegen des Neutralitätskriteriums sollten aber 3 NH₄⁺ vorhanden sein, die aufgrund der Symmetrie nicht alle auf allgemeinen Lagen liegen können. c) Die Strukturverfeinerung bleibt bei $R_1 = 0.0645$ und $wR_2 = 0.1719$ stecken; 2 N-Atome haben ungewöhnlich große ADPs. d) Für die schwachen Reflexe ist die Abweichung der gemessenen Intensitäten gegenüber der aus der Verfeinerung berechneten relativ groß.

Alle diese Probleme sind aber typische Warnhinweise auf eine mögliche Verzwillingung des gemessenen Kristalls. Der nur leicht niedrigere R_{int} für die monokline Laue-Gruppe und der monokline Winkel $\beta \approx 90^\circ$ lassen einen pseudomeroedrischen Zwilling vermuten. Als Zwillingselement fungiert die 2-zählige Achse $2 \parallel b$, die in der transformierten monoklinen Zelle nicht mehr existiert. Durch Matrixmultiplikation (Gl. 4) konnte das Zwillingsgesetz gefunden werden.

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4)$$

Die Auslöschungsbedingungen deuten nun zweifelsfrei auf die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ hin und die Struktur kann erfolgreich gelöst und verfeinert werden. Da die freie isotrope Verfeinerung der H-Atome Schwierigkeiten bereitet, werden für die NH₃-Moleküle DFIX- und DANG-Restraints verwendet. Die 3 NH₄⁺-Ionen werden mit DANG- und SADI-Restraints in Form gehalten.

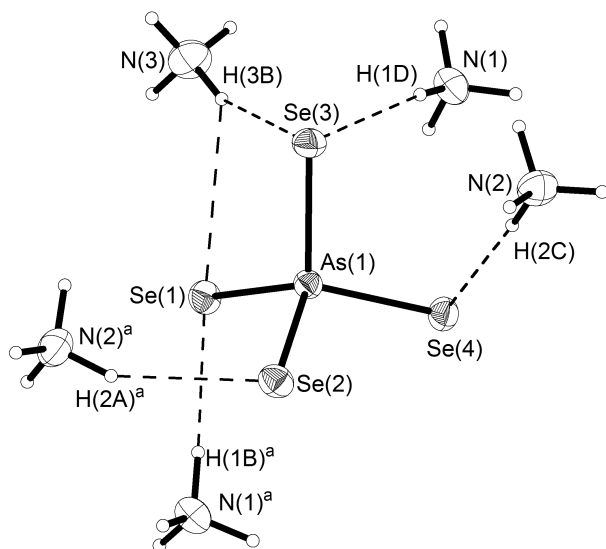


Abb. 41: Das tetraedrische Anion AsSe_4^{3-} im Ammoniakat $(\text{NH}_4)_3\text{AsSe}_4 \cdot 11 \text{NH}_3$. Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt eingezeichnet. Ellipsoide sind mit 70 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetriecode: a) $x, 1/2 - y, 1/2 + z$.

Strukturbeschreibung

Das hier in kristalliner Form erhaltene Ammoniakat mit der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_3\text{AsSe}_4 \cdot 11 \text{NH}_3$ enthält das Tetraselenidoarsenat(V)-Anion AsSe_4^{3-} , das nahezu tetraedrische Gestalt aufweist (Abb. 42). Die Bindungslängen und -winkel im AsSe_4^{3-} -Anion sind in Tab. 7 zusammenfassend dargestellt. Als Gegenionen treten 3 Ammoniumionen auf, die zusammen mit insgesamt 11 Molekülen Kristallammoniak und den AsSe_4^{3-} -Anionen ein dreidimensionales, stark verzweigtes Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Detaillierte Angaben zu allen relevanten Abständen und Winkeln sowie den genauen strukturellen Parametern der Wasserstoffbrückenbindungen können dem Anhang entnommen werden.

Für die As-Se-Bindungen im AsSe_4^{3-} -Anion lässt sich eine merkliche Verkürzung der Atomabstände auf 2.3193(12) Å bis 2.3012(12) Å im Vergleich zur Summe der Kovalenzradien ausmachen. Nach PAULING berechnet sich die Summe der Kovalenzradien für As und Se zu 2.38 Å [200]. Die deutliche Verkürzung der As-Se-Abstände um bis zu 0.08 Å zeigt sich ebenso in den aus der Literatur bekannten Verbindungen mit Selenidoarsenat(V)-Anionen (Tab. 6). Ob dieser Befund ein Effekt eines oft attestierten teilweisen Doppelbindungscharakters ist oder vielmehr für eine verstärkte Polarität der terminalen As-Se-Bindungen in den isolierten Anionen AsSe_4^{3-} aufgrund des stark elektropositiven Charakters des As^{5+} -Zentralatoms spricht, sei dahingestellt. Berechnet man die Summe der Ionenradien nach SHANNON ergibt sich für die As(V)-Se(II)-Bindung ein Abstand von 2.315 Å [201], was in etwa dem mittleren Abstand im hier charakterisierten Anion entspricht. Dieses Phänomen, das auch für das analoge Thioarsenat(V)-Anion AsS_4^{3-} beobachtet wurde [194, 202, 203], ist allem Anschein nach charakteristisch für die Strukturchemie der Tetrachalkogenidoarsenate(V). Da das Anion in der hier gefundenen Kristallstruktur auf der allgemeinen Lage $4e$ liegt, weicht seine Struktur von der idealen Tetraedersymmetrie ab; es ist leicht verzerrt. Dies lässt sich gut anhand der Bindungswinkel (Tab. 7) ablesen, die etwas vom idealen Tetraederwinkel von 109.471° abweichen. Mit PLATON wird die Abweichung von der T_d -Symmetrie mit einem CSM-Wert von 0.3638 bei einem *rms* von 0.0603 bestimmt.

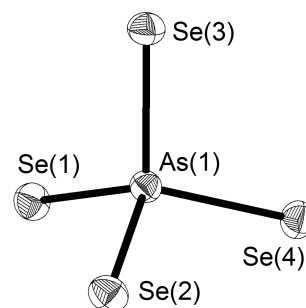


Abb. 42: Das AsSe_4^{3-} -Anion in $(\text{NH}_4)_3\text{AsSe}_4 \cdot 11 \text{NH}_3$. Ellipsoide sind mit 70 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Se(1)-As(1)	2.3012(12)
Se(2)-As(1)	2.3083(12)
Se(3)-As(1)	2.3193(12)
Se(4)-As(1)	2.3124(12)
Se(1)-As(1)-Se(2)	107.75(3)
Se(1)-As(1)-Se(3)	108.43(5)
Se(1)-As(1)-Se(4)	111.03(5)

Tab. 7: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Anions AsSe_4^{3-} .

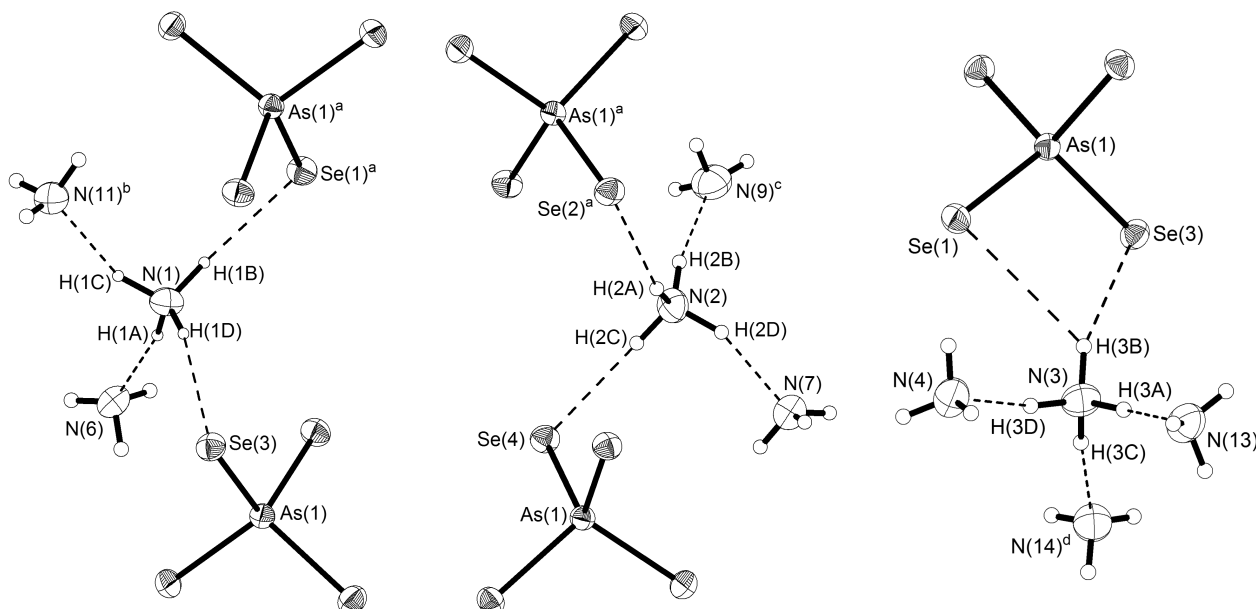


Abb. 43: Koordinationsumgebungen der 3 Ammoniumkationen N(1), N(2) und N(3) in der Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_3\text{AsSe}_4 \cdot 11 \text{NH}_3$. Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt eingezeichnet. Ellipsoide sind mit 70 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetriecode: a) $x, 1/2 - y, -1/2 + z$; b) $1 - x, 1 - y, -z$; c) $1 - x, -y, -z$; d) $1 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$.

Das tetraedrische Tetraselenidoarsenat(V)-Anion AsSe_4^{3-} ist von insgesamt 5 Ammoniumionen umgeben (Abb. 41), die neben der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Anion und Kation auch über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden sind. Während Se(2) und Se(4) in jeweils nur 1 Wasserstoffbrückenbindung als Akzeptor involviert sind, weisen Se(1) und Se(3) jeweils 2 Wechselwirkungen mit Protonendonoren auf. Dabei bildet das Ammoniumion N(3) eine gegabelte Wasserstoffbrücke zu Se(1) und Se(3). Außerdem bestehen auch Wasserstoffbrückenbindungen zu den Solvatmolekülen, in denen die negativ polarisierten Se-Atome als Akzeptor auftreten. Letztere Wechselwirkungen sind in Abb. 41 aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht grafisch dargestellt.

Die Ammoniumionen haben aufgrund der tetraedrischen Anordnung ihrer Protonen eine ebenfalls tetraedrische Koordinationssphäre. Als Protonenakzeptor kann entweder ein Selenidligand des AsSe_4^{3-} -Anions oder ein Ammoniakmolekül auftreten. Das Ammoniumion ist jedoch immer von vier Protonenakzeptoren umgeben. Dabei ist die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen für die tetraedrische Koordination der Ammoniumionen verantwortlich. Sie orientieren sich an den Protonen der 3 Ammoniumionen (N(1), N(2) und N(3)), deren N-H-Abstände im Bereich von 0.99(3) Å bis 1.02(4) Å und deren H-N-H-Winkel im Bereich von 106(4)° bis 115(4)° durch DFIX-, DANG- und SADI-Restraints bei der Verfeinerung berücksichtigt worden sind. Ein Vergleich mit den Abständen und Winkeln in den Strukturen der bereits bekannten Ammoniakate $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$, $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_3 \cdot 8 \text{NH}_3$, $(\text{NH}_4)(\text{NH}_3)_3\text{Cl}$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{SiS}_3(\text{NH}_3)] \cdot 2 \text{NH}_3$, die am Arbeitskreis eingehend untersucht worden sind, zeigt ähnliche Werte, was für die Richtigkeit der Wasserstoffatomlagen spricht. Als Kriterien für die Identifizierung von Wasserstoffbrückenbindungen anhand struktureller Parameter werden Proton-Akzeptor-Abstände bis zur Summe der Van-der-Waals-Radien des Wasserstoff- und Akzeptoratoms (für $\text{N} \cdots \text{H}$ 2.75 Å und für $\text{Se} \cdots \text{H}$ 3.10 Å [11]) sowie D-H \cdots A-Winkel von 120° bis 180° berücksichtigt.

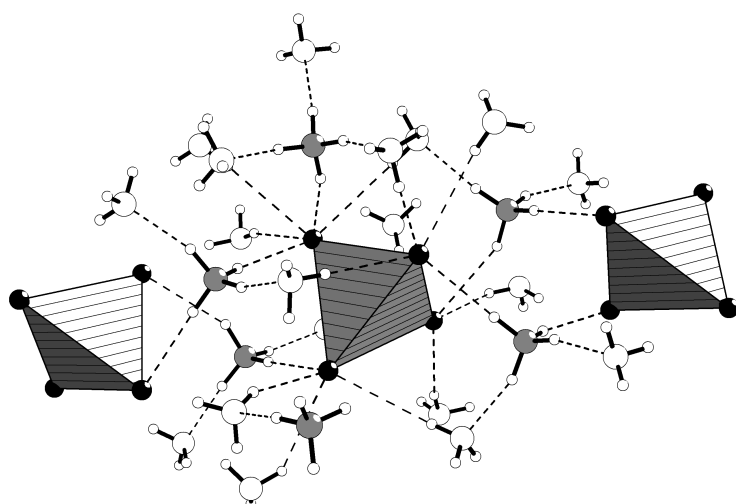
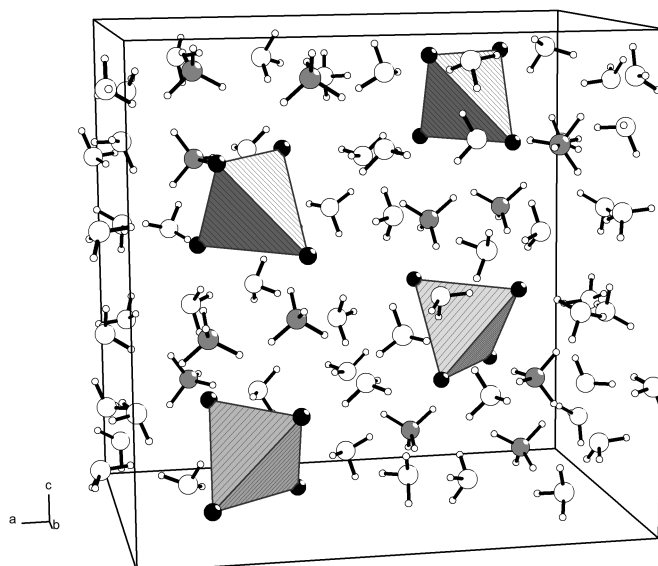


Abb. 44: Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückennetzwerk in $(\text{NH}_4)_3\text{AsSe}_4 \cdot 11 \text{NH}_3$. AsSe_4^{3-} -Anionen sind als Polyeder dargestellt; NH_4^+ -Ionen sind dunkel eingefärbt.

In Abb. 43 sind die koordinativen Umgebungen der Ammoniumionen N(1), N(2) und N(3), die in der Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_3\text{AsSe}_4 \cdot 11 \text{NH}_3$ zu finden sind, dargestellt. Das Ammoniumion N(1) bildet vier deutliche Wasserstoffbrückenbindungen aus. Dabei dienen die Selenatome Se(1) und Se(3), sowie die Ammoniakmoleküle N(6) und N(11) als Akzeptoren, so dass das Ammoniumion N(1) von insgesamt 2 Ammoniakmolekülen und 2 Tetraselenidoarsenat(V)-Anionen umgeben ist. Auch das zweite Ammoniumion N(2) ist an insgesamt vier Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. In seiner Umgebung treten ebenfalls 2 Selenidliganden Se(2) und S(4) sowie 2 Ammoniakmoleküle N(7) und N(9) als Protonenakzeptoren auf. Das dritte Ammoniumion N(3) ist ebenfalls in 4 Wasserstoffbrückenbindungen involviert. Seine Koordination unterscheidet sich jedoch von seinen Vorgängern. Als Akzeptoren treten hier 3 NH_3 -Moleküle N(4), N(13) und N(14) auf, während das verbleibende Proton des NH_4^+ -Ions eine gabelte Wasserstoffbrücke mit den beiden Akzeptoren Se(1) und Se(3) des Tetraselenidoarsenat(V)-Anions bildet. Die Koordinationssphären der Ammoniumionen zeigen demnach erwartungsgemäß einen deutlichen Trend zur Koordinationszahl 4.

Betrachtet man die Ammonium-Ammoniak-Komplexe, die durch die Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden, als strukturelle Untereinheiten, so lassen sich in $(\text{NH}_4)_3\text{AsSe}_4 \cdot 11 \text{NH}_3$ zwei verschiedene Arten solcher kationischen Komplexe erkennen. Während die Ammoniumionen N(1) und N(2) durch ihre erste Koordinationsumgebung das Ammoniak-Proton-Komplekxkation $[\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2]^+$ bilden, liegt das Ammoniumion N(3) in einem Komplexkation mit der Formel $[\text{NH}_4(\text{NH}_3)_3]^+$ vor. Beide Komplexkationen sind charakteristisch für Ammonium-Ammoniakate, die aus der Synthese in flüssigem Ammoniak erhalten werden können, und wurden bereits eingehend strukturell untersucht [204–206]. Berücksichtigt man alle bisher erwähnten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Ammoniumionen, Kristallammoniak und Selenidoarsenatanionen, so ergibt sich ein komplexes dreidimensionales Netzwerk an attraktiven Wechselwirkungen, die

Abb. 45: Elementarzelle von $(\text{NH}_4)_3\text{AsSe}_4 \cdot 11 \text{NH}_3$. AsSe_4^{3-} -Anionen sind als Polyeder dargestellt; NH_4^+ -Ionen sind dunkel eingefärbt.



den Kristall zusammenhalten (Abb. 44). Damit resultiert die Stabilität der Kristallstruktur mitnichten alleine aus der Coulomb-Anziehung zwischen NH_4^+ -Kationen und AsSe_4^{3-} -Anionen, sondern auch in erheblichem Maße aus der Bildung von teilweise ladungsunterstützten Wasserstoffbrückenbindungen. Die spezielle Fähigkeit des Lösungsmittels Ammoniak, solche starken Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, beeinflusst daher auch das Kristallwachstum erheblich.

Ebenso spricht die Ausbildung einer niedersymmetrischen Solvatstruktur mit relativ loser Packung der Ionen für einen beachtlichen Anteil der Wasserstoffbrückenbindungen an der Stabilisierung der gesamten Kristallstruktur. Die Aufweitung der Ionenabstände durch die Einlagerung von Solvatmolekülen führt zunächst zu einem Verlust an Gitterenergie, welcher jedoch durch die nun mögliche Ausbildung eines komplexen Netzwerkes von kooperativen Wechselwirkungen sowohl zwischen den eingelagerten Molekülen selbst als auch zwischen den Solvatmolekülen und den ionischen Spezies überkompensiert wird. Diese Beobachtung gilt allgemein für eine Vielzahl an Solvaten, die in polaren protischen Lösungsmitteln wie H_2O und NH_3 erhalten werden können. Hochsymmetrische Solvatstrukturen bilden eher die Ausnahme und sind meist auf die Bildung sehr stabiler Kation-Solvens-Komplexe, wie $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ oder $\text{Na}(\text{NH}_3)_4^+$ im folgenden Beispiel, zurückzuführen.

Tris(tetraamminnatrium)-tetraselenidoantimonat(V),
 $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]_3\text{SbSe}_4$

Darstellung & Kristallstrukturbestimmung

Die Verbindung $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]_3\text{SbSe}_4$ kann in Form blutoranger Kristalle aus der Lösung von Na_3SbSe_4 in flüssigem Ammoniak dargestellt werden. Dafür werden 1.0 g (1.97 mmol, 1.0 eq.) Na_3SbSe_4 zusammen mit 1.3 g (4.6 mmol g^{-1} , 3.03 eq.) Amberlyst-15 in ca. 20 mL Ammoniak zur Reaktion gebracht. Nach 3 Jahren Lagerung bei -37°C sind an der Glaswand viele blutorange Kristalle zu erkennen. Zur röntgenografischen Charakterisierung wird ein Einkristall aus der tieforange Lösung im Schlenkgefäß isoliert und zur Messung auf dem Diffraktometer präpariert. Die erhaltenen Daten sind in Tab. 8 zusammengefasst.

Die gemessenen Reflexe lassen sich mit einer kubischen Zelle indizieren. Die Analyse der systematischen Auslöschungen zeigt ein innenzentriertes Bravais-Gitter an; es bleibt die Wahl der sechs möglichen Raumgruppen $\text{Im}\bar{3}m$, $\text{I}\bar{4}3m$, $\text{I}432$, $\text{Im}\bar{3}$, $\text{I}2_13$ und $\text{I}23$. Die Struktur lässt sich in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $\text{I}\bar{4}3m$ mithilfe von SUPERFLIP erfolgreich lösen und das Strukturmodell mit den Schweratomlagen für Sb, Se, Na und N anisotrop verfeinern. Die Ammoniakmoleküle sind fehlgeordnet, was an der ringförmig verschmierten Restelektronendichte um die N-Lage zu erkennen ist. Deshalb werden die H-Lagen mithilfe von HFIX in gestaffelter Konformation berechnet und die Lageparameter bei der anschließenden Verfeinerung fixiert, wobei die Auslenkungsparameter auf das 1.5-fache des U_{eq} -Wertes von N(1) festgehalten werden.

Formel	[Na(NH ₃) ₄] ₃ SbSe ₄		
<i>M</i> [g mol ^{−1}]	710.97		
Kristallsystem	kubisch		
Raumgruppe	<i>I</i> $\bar{4}$ 3 <i>m</i> (Nr. 217)		
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	10.9771(8)	10.9771(8)	10.9771(8)
α , β , γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1322.7(3)		
<i>Z</i>	2		
<i>d</i> _{calc} [g cm ^{−3}]	1.785		
μ (Mo- <i>K</i> _{α}) [mm ^{−1}]	6.603		
<i>F</i> (000)	680		
Kristallgröße [mm]	0.15×0.19×0.20		
Kristallfarbe	blutorange		
Diffraktometer	Stoe IPDS I		
<i>T</i> [K]	123.0(2)		
Röntgenquelle, λ [Å]	Mo- <i>K</i> _{α} 0.710 73		
Abs.-Korr.	semiempirisch		
Transm. <i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.2129	0.4609	
θ -Bereich [°]	2.6–25.3		
Compl.	1.000		
<i>hkl</i> -Bereich	−13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 −13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 −13 ≤ <i>l</i> ≤ 13		
alle Refl., unabh. Refl., <i>R</i> _{int}	9039	256	0.100
beob. Refl. (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))	253		
Refl., Param.	256	13	
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ , <i>S</i>	0.0299	0.0716	1.14
<i>F</i> _{<i>x</i>}	0.02(5)		
ρ_{min} , ρ_{max} [e Å ^{−3}]	−0.29	0.81	

Tab. 8: Kristallografische Daten von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]_3\text{SbSe}_4$

Verb.	RG	Lagesym. Anion	Sb-Se-Abstände [Å]	Lit.
Na_3SbSe_4	$I\bar{4}3m$	$\bar{4}3m (T_d)$	$2.459(4) \times 4$	[193]
K_3SbSe_4	$R3c$	3. (C_3)	$2.473(4)$ $2.475(2) \times 3$	[193]
Rb_3SbSe_4	$Pnma$.m. (C_2)	$2.467(3)$ $2.481(2)$ $2.470(2) \times 2$	[198]
Cs_3SbSe_4	$Pnma$.m. (C_2)	$2.469(2)$ $2.487(2)$ $2.462(1) \times 2$	[198]
$[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]_3\text{SbSe}_4$	$I\bar{4}3m$	$\bar{4}3m (T_d)$	$2.4892(7) \times 4$	–

Tab. 9: Vergleich bekannter Kristallstrukturen ternärer Verbindungen und Solvate, die das Tetraselenidoantimonat(V)-Anion SbSe_4^{3-} enthalten. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind hervorgehoben

Strukturbeschreibung

Die Verbindung $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]_3\text{SbSe}_4$ kann als Ammoniakat des Trinatrium-tetraselenidoantimonates(V) beschrieben werden. Dabei liegen die NH_3 -Moleküle im Kristall nicht als freies Kristallammoniak, sondern in Form komplexer Tetraaminnatriumkationen $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]^+$ vor (Abb. 46). Die tetraedrischen Tetraselenidoantimonat(V)-Anionen SbSe_4^{3-} treten dagegen isoliert in der Kristallstruktur auf (Abb. 47).

Das As-Atom des AsSe_4^{3-} -Anions liegt auf der speziellen Lage $2a$ und hat daher ideale Tetraedersymmetrie. Nach PAULING berechnet sich der Atomabstand einer Sb-Se-Einfachbindung aus der Summe der Kovalenzradien und beträgt demnach 2.58 Å [200]. Der hier vorliegende Sb-Se-Abstand ist $2.4892(7) \text{ Å}$ lang; also um 0.09 Å kleiner. Dies lässt sich wiederum über einen partiellen Doppelbindungsanteil oder eine verstärkte Polarität terminaler Sb-Se-Bindungen erklären. Als Folge beider Effekte ist die Ladung des Anions nicht ausschließlich an den Se-Atomen lokalisiert, sondern über das gesamte Anion verteilt. Die Verkürzung der Sb-Se-Abstände zeigt sich auch in den aus der Literatur bekannten Verbindungen (Tab. 9) und fällt für die tetraedrischen Anionen SbSe_4^{3-} etwas deutlicher aus als für die analogen Tetraselenidoarsenate(V) [198]. Auch für die analogen Anionen SbS_4^{3-} kann diese Phänomen beobachtet werden [193].

Als Gegenion tritt ein Natriumkation auf, das von 4 symmetrieabhängigen Ammoniakmolekülen koordiniert ist. Es besetzt die Lage $6b$ und besitzt deshalb die Gestalt eines verzerrten Tetraeders mit D_{2d} -Symmetrie. Dies lässt sich daran erkennen, dass zwar alle Na-N-Abstände mit $2.393(9) \text{ Å}$ gleich lang sind, jedoch die Winkel paarweise vom idealen Tetraederwinkel abweichen ($104.6(5)^\circ$ und $111.9(3)^\circ$). Mit PLATON berechnet sich die Abweichung von der T_d -Symmetrie durch einen CSM-Wert von 1.4169 bei einem *rms* von 0.1190. Das Auftreten eines Tetraaminnatriumkomplexes ist eher ungewöhnlich; viel häufiger wird die Bildung von Penta- oder Hexaaminkomplexen aus flüssigem Ammoniak beobachtet. Die hier vorgestellte Verbindung ist neben $\text{Na}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{10} \cdot 18 \text{ NH}_3$, das zwei Sorten solcher Komplexe enthält [147], erst das zweite Beispiel für das Auftreten eines homoleptischen Tetraaminnatriumkations. Typischerweise ist diese Koordination sonst nur von $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ -Komplexen bekannt, die häufig in Ammoniakaten zu finden sind, sobald Li-Kationen in flüssigem Ammoniak vorhanden sind.

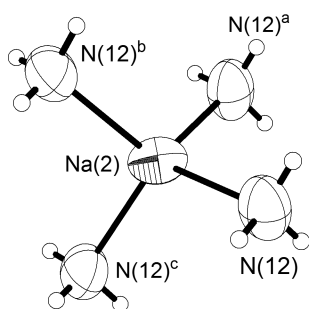


Abb. 46: Das Tetraaminnatriumkation in $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]_3\text{SbSe}_4$. Ellipsoide sind mit 70 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetriecode: a) $-x, -y, z$; b) $y, -x, 1 - z$; c) $-y, x, 1 - z$.

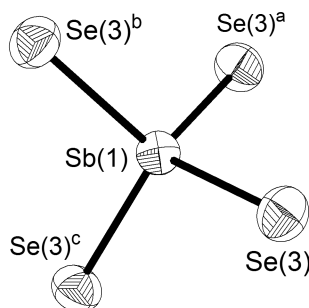


Abb. 47: Das SbSe_4^{3-} -Anion in $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]_3\text{SbSe}_4$. Ellipsoide sind mit 70 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetriecode: a) $1 - x, 1 - y, z$; b) $y, 1 - x, 1 - z$; c) $1 - y, x, 1 - z$.

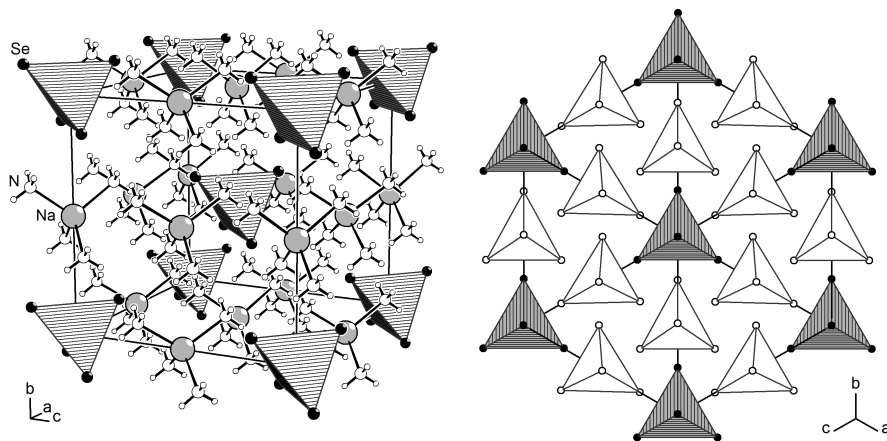


Abb. 48: Kristallstruktur von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]_3\text{SbSe}_4$ (links); die SbSe_4^{3-} -Anionen als Polyeder, die $\text{Na}(\text{NH}_3)_4^+$ -Ionen als Kugel-Stab-Modell dargestellt. Projektion der Elementarzelle entlang $[111]$ (rechts); die Anionen als Tetraeder mit gestrichelten Flächen (grau), Kationen durch einfarbige Polyeder (weiß) repräsentiert.

Die Rolle des Ammoniaks besteht ausschließlich in der Koordination der Natriumkationen. Es liegen weder isolierte noch über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpfte Kristallammoniakmoleküle vor. Somit kann man die Struktur, die lediglich durch die ionischen Wechselwirkungen der $\text{Na}(\text{NH}_3)_4^+$ -Kationen und SbSe_4^{3-} -Anionen entsteht, als quasi-binären A_3B -Typ (Pearsonsymbol $cI8$) verstehen (Abb. 49). Ein binärer A_3B -Typ mit Raumgruppe $Im\bar{3}m$ ist bisher nur für die metastabile Verbindung Sb_3Au bekannt, welche in dünnen Legierungsschichten mittels Elektronenbeugungsmethoden charakterisiert worden ist [207]. $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]_3\text{SbSe}_4$ kristallisiert im $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ -Typ [208] mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur wird durch Packung der tetraedrischen Kationen und Anionen gebildet, wobei jeder Tetraeder die gleiche Orientierung innerhalb der Zelle besitzt; ihre Ecken weisen alle in Richtung der Raumdiagonalen $[111]$ (Abb. 48). Zieht man jeweils die Na- und Sb-Atome in den Schwerpunkten der Tetraeder zur Betrachtung der Ionenlagen im Kristall heran, ergeben sich folgende Koordinationsumgebungen. Die SbSe_4^{3-} -Anionen werden durch 6 $\text{Na}(\text{NH}_3)_4^+$ -Kationen im Abstand der halben Gitterkonstante $a/2$ umgeben; weitere 12 Kationen koordinieren es in Richtung der Flächendiagonalen. Somit resultiert eine $(6 + 12)$ -Koordination für die SbSe_4^{3-} -Anionen. Das gleiche gilt für die Koordination der Kationen.

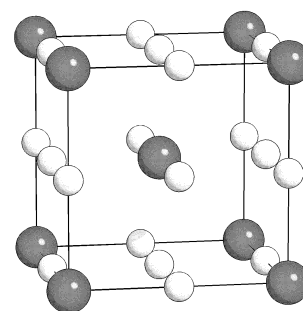


Abb. 49: Elementarzelle einer A_3B -Verbindung im Sb_3Au -Typ, Raumgruppe $Im\bar{3}m$, Pearson $cI8$.

Zusammenfassende Diskussion

Viele der bis dato strukturell charakterisierten solvensfreien Tetrachalkogenidoarsenate(V) und -antimonate(V) kristallisieren entweder im orthorhombischen $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Typ [202, 209] ($Pnma$) oder im kubischen $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ -Typ [208] ($I\bar{4}3m$). Eine Übersicht findet sich in Abb. 50. Dabei fällt auf, dass der niedersymmetrische $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Typ wesentlich häufiger auftritt als der hochsymmetrische $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ -Typ.

Als Ausnahmen treten zum einen Na_3PS_4 [210], das in einem vollkommen anderen Strukturtyp kristallisiert, sowie Li_3PS_4 [211, 212] und K_3SbS_4 [202, 213] auf, welche sowohl Phasen mit den angesprochenen Strukturtypen bilden als auch jeweils als Polymorph mit eigenem Strukturtyp existieren. Zum anderen sind K_3AsS_4 [214] und K_3SbSe_4 [193] zu nennen, die sich aber als leicht verzerrte Variante trotzdem noch zu den beiden Strukturtypen zuordnen lassen. Anhand der Verbindung K_3SbSe_4 , die in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ kristallisiert, lässt sich das anschaulich zeigen.

	P		As		Sb	
	S	Se	S	Se	S	Se
Li	■					
Na	■				■	■
K	■		■	■	■	■
Rb	■				■	■
Cs		■			■	■
NH_4			■		■	

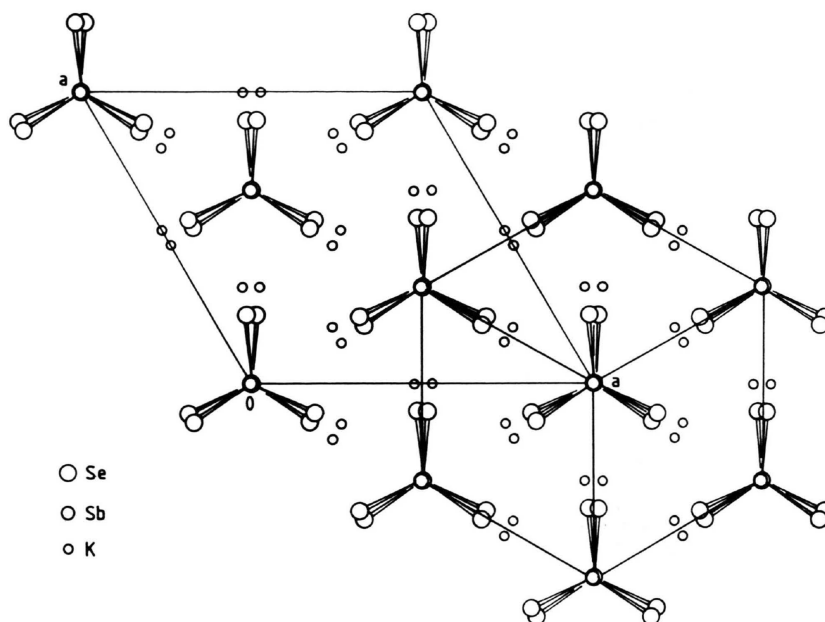
■ $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Typ

■ $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ -Typ

▨ anderer Strukturtyp

Abb. 50: Übersicht der Strukturtypen solvensfreier Chalkogenidoarsenate(V) und -antimonate(V) M_3EX_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ und NH_4^+ ; $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ und Sb ; $\text{X} = \text{S}$ und Se). Alle weiß hinterlegten Verbindungen sind bisher unbekannt.

Abb. 51: Projektion der Kristallstruktur von K_3SbSe_4 entlang der $[001]$ -Richtung. Abb. nach [193]



Während die Tetraeder im $(NH_4)_3SbS_4$ -Typ längs $[111]$ in identischer Orientierung aufeinanderfolgen, sind sie in K_3SbSe_4 leicht gegeneinander verdreht. Die Koordination der Kaliumkationen ist deutlicher verzerrt. Nach den Gruppe-Untergruppe-Beziehungen lässt sich die Verwandtschaft des $(NH_4)_3SbS_4$ -Typs als Aristotyp in $I\bar{4}3m$ mit dem Subtyp in $R3c$ beschreiben. Bei der Raumgruppe $I\bar{4}3m$ handelt es sich um eine Supergruppe mit Index 8 zur Subraumgruppe $R3c$. Die Ableitung der Atomkoordinaten wird im Stammbaum in Abb. 52 aufgezeigt. Dabei erfolgt der Symmetrieabstieg nicht direkt, sondern über einen $k2$ -Übergang zu $P\bar{4}3n$, wobei keine Zell- und Koordinatentransformation notwendig ist, und anschließend über einen $t4$ -Übergang nach $R3c$. Während die abgeleiteten Sb- und Se-Lagen nur geringfügig von den wahren Positionen abweichen, zeigt sich an den Kationenlagen die deutlichere Verzerrung im niedersymmetrischen Subtyp. Dies lässt sich auch an der $(4+3)$ -Koordination der Kationen erkennen, die wesentlich kleiner ausfällt als im $(NH_4)_3SbS_4$ -Typ.

Die Diskussion über das Auftreten verschiedener Strukturtypen bei den Tetrachalkogenidoarsenaten(V) und -antimonaten(V) wird in der Literatur über ein Größenkriterium geführt [193, 198, 202]. H. SCHÄFER ET AL. vergleichen zu diesem Zweck reale und hypothetische Packungsdichten der Verbindungen für beide Strukturtypen und finden, dass im tatsächlich auftretenden Strukturtyp die Packungsdichten höher sind. Zur Berechnung nutzen die Autoren Ionenradien nach PAULING [200] sowie die Volumenregel nach GATTOW [215, 216]. Diese Vorgehensweise ist jedoch für die Diskussion der hier vorgestellten Verbindungen nicht zweckmäßig. Zum einen liegen für die Ionen $Li(NH_3)_4^+$ und $Na(NH_3)_4^+$ nur wenige Daten vor, die zur Bestimmung eines „Ionenradius“ zu Grunde gelegt werden könnten; wie sinnvoll dies bei solch großen Abweichungen von einer harten Kugel auch erscheinen mag. Zum anderen zeigen schon theoretische Betrachtungen der strukturellen Volumenregel [217], dass die lineare Abhängigkeit nur begrenzt gilt. Überhaupt liegen nur Verbindungen mit gemeinsamen Ionenpaaren auf der selben empirischen Geraden.

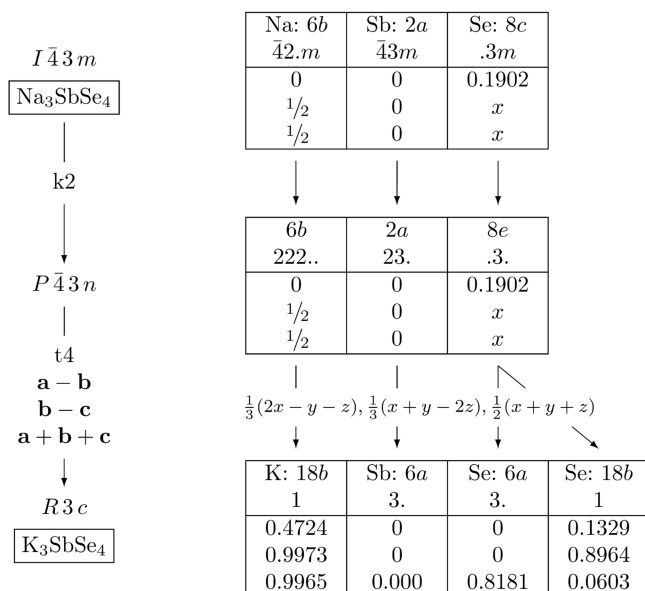


Abb. 52: Bärnighausen-Stammbaum für die Gruppe-Untergruppe-Beziehung von Na_3SbSe_4 und K_3SbSe_4 .

W. S. SHELDRIK ET AL. argumentieren, dass die Ausbildung des jeweiligen Strukturtyps vom Radienverhältnis der Kationen und Anionen bestimmt würde. Die größeren Rb- und Cs-Kationen zögen den Strukturtyp mit der größeren Anzahl an nächsten Nachbarn, den $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Typ vor, während das kleinere Na-Kation nur 4 Nachbarn gut koordinieren kann und deshalb den $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ -Typ favorisiere. Diese Argument kann jedoch nicht der einzige Grund sein. Die in flüssigem Ammoniak dargestellten solvathaltigen Verbindungen $[\text{Li}(\text{NH}_4)_4]_3\text{AsSe}_4$ [196] und $[\text{Na}(\text{NH}_4)_4]_3\text{SbSe}_4$ kristallisieren beide isotyp im hochsymmetrischen $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ -Typ. Da die beiden tetraedrischen Kationen $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ und $\text{Na}(\text{NH}_3)_4^+$ isometrische Körper sind, kann der „Ionenradius“ durch die Bindungslängen näherungsweise abgeschätzt werden. Hierbei übersteigen die Radien jenen des Cs^+ um 0.73 \AA bzw. 1.03 \AA . Durch diese Raumforderung müsste nach vorstehender Argumentation der $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Typ bevorzugt sein. Da dies nicht der Fall ist, müssen andere Gründe für die Ausbildung der Strukturtypen verantwortlich sein.

Geht man davon aus, dass die Stabilität der hier besprochenen Verbindungen rein durch elektrostatische Wechselwirkungen bestimmt werden, spielen die Anzahl der Kationen-Anionen-Kontakte im jeweiligen Strukturtyp die entscheidende Rolle. Im Gegensatz zu den im Sinne des HSAB-Prinzips¹⁸ harten Kationen $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ und $\text{Na}(\text{NH}_3)_4^+$ bevorzugen die weichen Kationen Rb^+ und Cs^+ die Koordination zu den ebenso weichen Chalkogenidometallanionen. So kristallisieren diese Verbindungen eher im $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Typ, bei dem die Anzahl der direkten Kationen-Anionen-Kontakte größer ist. Die harten Kationen favorisieren bedingt durch ihre geringere Polarisierbarkeit die regelmäßigere Packung im höher symmetrischen Strukturtyp. Bei den Kaliumverbindungen kann man den Übergang erkennen, indem sowohl der $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Typ, der $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ -Typ als auch Verzerrungsvarianten von beiden auftreten. Die zusätzliche Einlagerung von Solvensmolekülen, wie in $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4 \cdot 5 \text{NH}_3$ und $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4 \cdot 8 \text{NH}_3$ [219] oder der hier vorgestellten Verbindung $(\text{NH}_4)_3\text{AsSe}_4 \cdot 11 \text{NH}_3$, und deren Ausbildung von Wasserstoffbrücken beeinflusst die Strukturchemie erwartungsgemäß so stark, dass völlig andere Strukturtypen ausgebildet werden.

¹⁸ *Hard & Soft Acids & Bases* oder *Pearson-Konzept*: Harte Säuren verbinden sich bevorzugt mit harten Basen; weiche Säuren verbinden sich bevorzugt mit weichen Basen. S. dazu [218, S. 397 ff.]

Reduktive Spaltung binärer Chalkogenide

Bis[(18-Krone-6)rubidium]-trithioarsenat(III)-Ammoniakat (1/8),
 $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbAsS}_3 \cdot 8\text{NH}_3$

Darstellung & Kristallstrukturbestimmung

Durch Reaktion von Realgar As_4S_4 mit Rubidium unter Anwesenheit von 18-Krone-6 kann die Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbAsS}_3 \cdot 8\text{NH}_3$ als Ammoniakat erhalten werden. Dazu werden 0.214 g (0.5 mmol, 1.0 eq.) As_4S_4 und 0.171 g (2.0 mmol, 4.0 eq.) Rb sowie 0.529 g (2.0 mmol, 4.0 eq.) 18-Krone-6 vorgelegt und ca. 20 mL flüssiges Ammoniak aufkondensiert. Nach 4 Monaten Lagerung bei -37°C können aus dem hellbraunen Bodenkörper unter der Mutterlauge farblose Einkristalle isoliert und zur Messung auf dem Diffraktometer präpariert werden. Die gesammelten Daten der Kristallstrukturbestimmung sind in Tab. 10 zusammengefasst.

Nach der Indizierung der Reflexe mittels einer monoklinen Zelle ergibt die Analyse der Auslöschungsbedingungen eindeutig die Raumgruppe $P2_1/c$, in der die Struktur erfolgreich gelöst werden kann. Aufgrund der schlechten Kristallqualität (geringes I/σ , hoher R_{int}) können nur die Schweratome Rb, As, S und N einwandfrei anisotrop verfeinert werden. Für die ADPs der C- und O-Atome der beiden Kronenethermoleküle werden EADP-Constraints verwendet. Die H-Atomlagen von 18-Krone-6 sowie der einzeln am Rb gebundenen NH_3 -Moleküle können in der Differenzfourieranalyse lokalisiert und mit HFIX verfeinert werden. An den restlichen freien Kristallammoniakmolekülen können keine H-Atome gefunden und somit nicht in der Verfeinerung berücksichtigt werden.

Formel	$[\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2\text{RbAsS}_3 \cdot 8\text{NH}_3$		
M [g mol^{-1}]	1092.40		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)		
a, b, c [\AA]	14.0342(9)	13.6562(8)	25.3439(17)
α, β, γ [$^\circ$]	90	102.314(7)	90
V [\AA^3]	4745.5(5)		
Z	4		
d_{calc} [g cm^{-3}]	1.529		
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [mm^{-1}]	3.960		
$F(000)$	2240		
Kristallgröße [mm]	0.12 \times 0.15 \times 0.25		
Kristallfarbe	farblos		
Diffraktometer	SuperMova (Eos)		
T [K]	123.0(1)		
Röntgenquelle, λ [\AA]	Mo- $K\alpha$ 0.71073		
Abs.-Korr.	numerisch		
Transm. $T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.504 0.696		
θ -Bereich [$^\circ$]	3.0–25.7		
Compl.	0.999		
hkl -Bereich	$-17 \leq h \leq 17$ $-15 \leq k \leq 16$ $-30 \leq l \leq 30$		
alle Refl., unabh. Refl., R_{int}	31 937	8992	0.154
beob. Refl. ($I \geq 2\sigma(I)$)	5911		
Refl., Param.	8992	259	
R_1, wR_2, S	0.0641	0.1664	1.01
$\rho_{\text{min}}, \rho_{\text{max}}$ [$e \text{\AA}^{-3}$]	–1.32	1.09	

Tab. 10: Kristallografische Daten von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbAsS}_3 \cdot 8\text{NH}_3$.

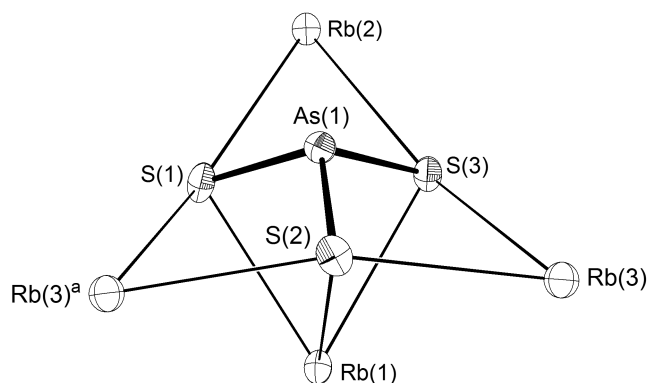


Abb. 53: Das pyramidale Thioarsenatanion AsS_3^{3-} und dessen Koordinationssphäre. Ellipsoide sind mit 70 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetriecode: a) $-x, -1/2 + y, 3/2 - z$.

Strukturbeschreibung & Diskussion

Das Ammoniakat $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbAsS}_3 \cdot 8\text{NH}_3$ besteht aus den charakteristischen Baueinheiten in der Strukturchemie der Chalkogenidoarsenate(III), den trigonal-pyramidalen Trithioarsenatanionen AsS_3^{3-} sowie 3 Rubidiumkationen als Gegenionen. Dabei sind 2 der Rb^+ zusätzlich durch 18-Krone-6 koordiniert, während das dritte Rb^+ die einzelnen Kationen-Anion-Komplexe untereinander verknüpft. So bilden sich eindimensionale Zickzack-Ketten aus. Außerdem enthält die Struktur 8 Moleküle Kristallammoniak, die entweder ebenfalls an Rubidiumkationen gebunden oder in den Packungslücken zwischen den Strängen eingelagert sind. Genaue Angaben zu allen relevanten Abständen und Winkeln können dem Anhang entnommen werden.

Das Trithioarsenat(III)-Anion AsS_3^{3-} sowie seine Koordinationsumgebung mit Rubidiumkationen ist in Abb. 53 dargestellt. Die Bindungslängen und -winkel können Tab. 11 entnommen werden. Die in der hier vorgestellten Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbAsS}_3 \cdot 8\text{NH}_3$ gefundenen As-S-Abstände stimmen gut mit denen der aus der Literatur bekannten Festkörperphasen Na_3AsS_3 und K_3AsS_3 [220, 221] sowie der Ammoniakate $\text{Na}_3\text{AsS}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ und $\text{Rb}_3\text{AsS}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ [222] überein. Ebenso zeigen die Bindungswinkel im Rahmen der Fehler keine Abweichung von den Literaturdaten. Das Arsenatom weist eine trigonal-pyramidale Koordination mit einer Winkelsumme von $312.6(7)^\circ$ auf; mit PLATON berechnet sich für die Abweichung der idealen C_{3v} -Symmetrie ein CSM-Wert von nur 0.0432 mit einem *rms* von 0.0208. Aufgrund der gleichförmigen Koordinationsumgebung des Anions mit Rubidiumkationen wäre eine größere Abweichung von der trigonal-pyramidalen Struktur eher ungewöhnlich.

Die Kovalenzradiensumme sagt für eine As-S-Einfachbindung einen Abstand von 2.25 Å voraus [200]. Durch den geringeren Polaritätsunterschied zwischen As^{3+} und S^{2-} im Vergleich zu den Tetrachalkogenidoarsenaten(V) tritt hier keine merkliche Verkürzung der terminalen As-S-Bindungen auf. Die minimalen Abweichungen der Struktur des Thioarsenat(III)-Anions in verschiedenen kationischen Umgebungen zeigt erwartungsgemäß dessen Funktion als starre strukturchemische Baueinheit. Das AsS_3^{3-} -Anion wird in der Kristallstruktur von insgesamt 4 Rubidiumkationen Rb(1), Rb(2), Rb(3) und Rb(3)^a koordiniert. Obwohl die Anzahl der Kontakte gleich ist, welche die einzelnen Schwefelatome zu den Rubidiumkationen ausbilden, variieren die Rb-S-Abstände jedoch stark. Grund dafür sind die unterschiedlichen Umgebungen der einzelnen Rubidiumkationen.

S(1)-As(1)	2.2606(18)
S(2)-As(1)	2.242(2)
S(3)-As(1)	2.2577(17)
S(1)-As(1)-S(2)	105.32(7)
S(1)-As(1)-S(3)	103.60(6)
S(2)-As(1)-S(3)	103.76(7)

Tab. 11: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Anions AsS_3^{3-} . Beschriftung laut Abb. 53.

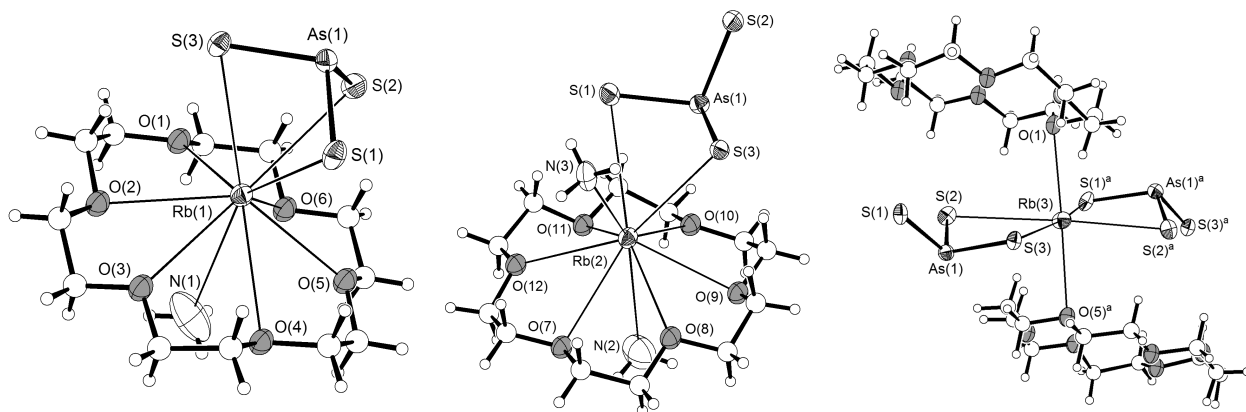


Abb. 54: Koordinationsumgebungen der Rb-Kationen Rb(1) (links), Rb(2) (Mitte) und Rb(3) (rechts) in $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbAsS}_3 \cdot 8 \text{NH}_3$. Ellipsoide sind mit 70 % Wahrscheinlichkeit dargestellt; C-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nur als Kugeln abgebildet. Symmetriecode: a) $-x, 1/2 + y, 3/2 - z$.

In Abb. 54 sind die Koordinationsumgebungen der 3 symmetrieeunabhängigen Rubidiumkationen in $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbAsS}_3 \cdot 8 \text{NH}_3$ dargestellt. Als Beurteilungskriterium für das Vorliegen einer koordinativen Wechselwirkung werden das Auftreten von Lücken im Abstandshistogramm sowie die Unterschreitung der Summe aus den Van-der-Waals-Radien des Stickstoffs (1.50 Å), des Schwefels (1.85 Å) bzw. des Sauerstoffs (1.40 Å) [200] und dem Ionenradius des Rubidiums bei 8-facher Koordination (1.8 Å) [201] herangezogen. Der längste Rb-N-Abstand, dem so noch eine koordinative Wechselwirkung zugesprochen wird, beträgt 3.549(8) Å; der nächst größere Abstand misst 3.752(8) Å und wird nicht mehr als bindender Kontakt angesehen.

Ähnlich wie bei den bereits von M. GROTHE isolierten Ammoniakaten $\text{Na}_3\text{AsS}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ und $\text{Rb}_3\text{AsS}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$ [222] werden die 3 vorliegenden Alkalimetallkationen in unterschiedlicher Manier durch die Schwefelatome der Anionen koordiniert; Abstände können Tab. 12 entnommen werden.

Rb(3) weist dabei die meisten Schwefelkontakte auf. Es wird von 2 Anionen in *trans*-Position unter Ausbildung einer κ^2 -Koordinationsumgebung umgeben. Benachbarte Sauerstoffatome zweier Kronenethermoleküle vervollständigen die Ligandenumgebung, was zur Koordinationszahl 6 am Rb(3) führt. Die freien Elektronenpaare an den Spitzen der trigonalen Pyramide zeigen dabei bedingt durch die Koordination an Rb(1) stets in die entgegengesetzte Richtung der Kronenethermoleküle. Rb(1) bildet nur 3 Kontakte zu Schwefelatomen aus. Dabei beinhaltet die Koordinationssphäre nur ein Thioarsenatanion, welches jedoch durch eine κ^3 -Koordinationsumgebung gebunden ist. Des Weiteren sitzt Rb(1) in der Mitte eines Kronenethermoleküls, wobei es sich aufgrund des für die Kavität von 18-Krone-6 etwas zu großen Ionenradius von Rb^+ oberhalb der Ringebene befindet. Zusammen mit einem Molekül Kristallammoniak, das *trans*-ständig zum AsS_3^{3-} gebunden ist, weist Rb(1) die Koordinationszahl 10 auf. Rb(2) hat schließlich mit 2 Schwefelkontakten die geringste Wechselwirkung mit dem Anion. Das einzelne Thioarsenatanion tritt dabei unter Ausbildung einer κ^2 -Koordinationsumgebung auf; vgl. mit der Koordination am Rb(3). Genau wie Rb(1) ist es sich auf charakteristische Weise in der Mitte des zweiten Kronenethermoleküls lokalisiert. Anstelle des dritten Schwefelatoms wie bei Rb(1) wird die 10-fache Koordination hier aber durch 2 NH_3 -Moleküle komplettiert.

Rb(1)-O(1)	2.994(4)
Rb(1)-O(2)	3.135(4)
Rb(1)-O(3)	3.154(4)
Rb(1)-O(4)	3.201(4)
Rb(1)-O(5)	3.057(4)
Rb(1)-O(6)	3.225(4)
Rb(1)-S(1)	3.413(2)
Rb(1)-S(2)	3.3721(18)
Rb(1)-S(3)	3.474(2)
Rb(1)-N(1)	3.549(8)
Rb(2)-O(7)	3.247(4)
Rb(2)-O(8)	3.052(4)
Rb(2)-O(9)	3.127(4)
Rb(2)-O(10)	2.920(4)
Rb(2)-O(11)	3.123(4)
Rb(2)-O(12)	3.015(4)
Rb(2)-S(1)	3.608(2)
Rb(2)-S(3)	3.5162(19)
Rb(2)-N(2)	3.511(8)
Rb(2)-N(3)	3.099(6)
Rb(3)-O(1)	3.028(4)
Rb(3)-O(5) ^a	3.036(4)
Rb(3)-S(1) ^a	3.3138(19)
Rb(3)-S(2) ^a	3.4463(18)
Rb(3)-S(3)	3.2873(18)
Rb(3)-S(2)	3.5649(18)

Tab. 12: Bindungslängen [Å] in den Koordinationsumgebungen der Rb-Ionen. Beschriftung und Symmetriecode laut Abb. 54.

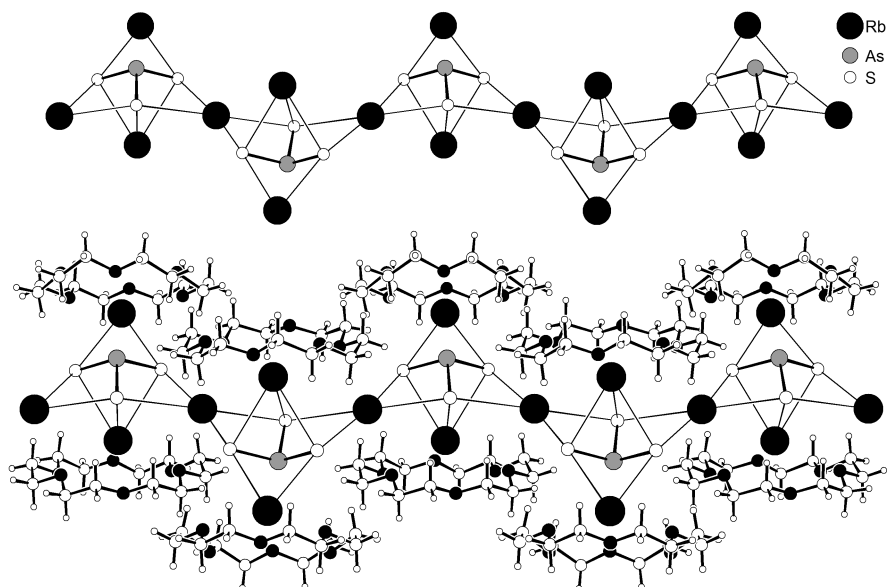


Abb. 55: Eindimensionale Zickzack-Stränge entlang [010] (oben). Abschirmung durch die Koordination mit 18-Krone-6 (unten).

Die beschriebene Wechselwirkung der Rubidiumkationen mit den Thioarsenatanionen, vor allem die verbrückende Koordination des Rb(3), führen zur Ausbildung von eindimensionalen Strängen entlang der 2_1 -Achse in kristallografischer b -Richtung (Abb. 55). Dabei sind die Koordinationssphären von Rb(1) und Rb(2), welche die Ober- und Unterseite dieser Zickzack-Ketten besetzen, durch Kronenethermoleküle abgesättigt. Dies führt zu einer Art Abschirmung der elektrisch neutralen Ketten untereinander. Deshalb lassen sich auch keine weiteren attraktiven Wechselwirkungen feststellen.

Somit kann die Kristallstruktur von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbAsS}_3 \cdot 8\text{NH}_3$ als dichte Packung von eindimensionalen Strängen beschrieben werden, welche durch die Wechselwirkung der pyramidalen Thioarsenat(III)-Anionen mit den Rubidiumkationen gebildet werden (Abb. 56). Die Kristallammoniakmoleküle füllen dabei koordinative Lücken an den Rubidiumkationen sowie Packungslücken zwischen den Strängen, wobei weder koordinative Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Ammoniakmolekülen und Thioarsenatanionen gefunden werden, die eine vernetzende Verknüpfung der einzelnen Ketten untereinander gewährleisten würden.

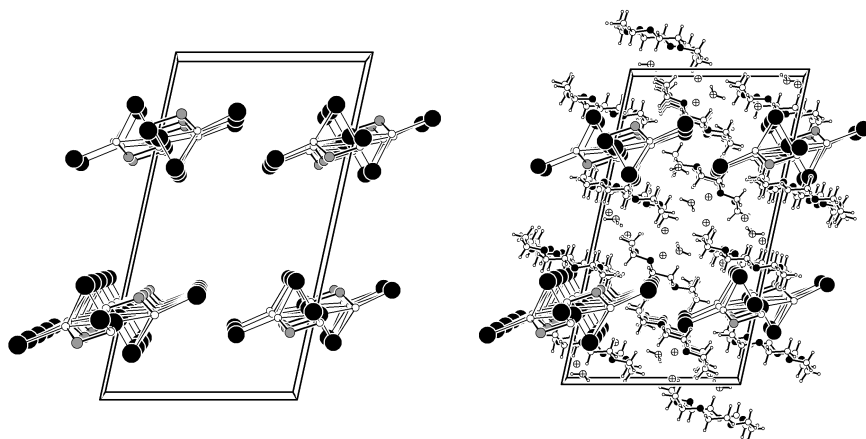


Abb. 56: Projektionen der Kristallstruktur von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbAsS}_3 \cdot 8\text{NH}_3$ entlang der b -Achse. Der Verlauf der Zickzack-Ketten ist links nochmals dargestellt.

Bis[(18-Krone-6)kalium]-hexathio-tetraarsenat(II,III)-Ammoniakat (2/7),
 $[K(18\text{-Krone-6})]_2\text{As}_4\text{S}_6 \cdot 3.5\text{NH}_3$

Darstellung & Kristallstrukturbestimmung

Durch Reaktion von Realgar As_4S_4 mit elementarem Kalium unter Anwesenheit von 18-Krone-6 kann die Verbindung $[K(18\text{-Krone-6})]_2\text{As}_4\text{S}_6 \cdot 3.5\text{NH}_3$ als Ammoniakat erhalten werden. Dafür werden 0.438 g (1.02 mmol, 1.0 eq.) As_4S_4 und 0.040 g (1.02 mmol, 1.0 eq.) Kalium sowie 0.240 g (1.02 mmol, 1.0 eq.) 18-Krone-6 in einem Schlenkgefäß vorgelegt und ca. 20 mL flüssiges Ammoniak aufkondensiert. Nach 2 Monaten Lagerung bei -37°C können aus dem hellbraun gefärbten Bodenkörper unter der orangen Mutterlauge honiggelbe Einkristalle isoliert und zur Messung auf dem Diffraktometer präpariert werden. Die gesammelten Daten der Kristallstrukturbestimmung sind in Tab. 13 zusammengefasst.

Der Datensatz zeigt bei maximal erreichter Auflösung von 0.76 \AA nur eine *Completeness* von 71 %. Deshalb werden die Daten bis zu einer Auflösung von 0.83 \AA verwendet, alle übrigen verworfen. Dadurch ergibt sich eine *Completeness* von 91 %. Nach der Indizierung der Reflexe mittels einer triklinen Zelle lässt sich die Struktur in der Raumgruppe $P\bar{1}$ erfolgreich lösen und alle Schweratome werden anisotrop verfeinert. Die H-Atomlagen von 18-Krone-6 sowie des einzeln am K gebundenen NH_3 -Moleküls N(2) können in der Differenzfourieranalyse lokalisiert und mit HFIX verfeinert werden. An den restlichen Kristallammoniakmolekülen N(3) und N(4) sowie am Ammoniakmolekül N(1), das auf dem Inversionszentrum liegt, können keine sinnvollen H-Atompositionen gefunden und somit nicht in der Verfeinerung berücksichtigt werden.

Formel	$[K(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2\text{As}_4\text{S}_6 \cdot 3.5\text{NH}_3$		
M [g mol^{-1}]	1158.48		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)		
a, b, c [\AA]	10.7462(3)	12.4475(3)	18.8506(5)
α, β, γ [$^\circ$]	101.724(2)	94.749(2)	104.677(2)
V [\AA^3]	2364.23(11)		
Z	2		
d_{calc} [g cm^{-3}]	1.627		
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [mm^{-1}]	3.294		
$F(000)$	1178		
Kristallgröße [mm]	$0.11 \times 0.15 \times 0.19$		
Kristallfarbe	honiggelb		
Diffraktometer	SuperMova (Eos)		
T [K]	123.0(1)		
Röntgenquelle, λ [\AA]	Mo- $K\alpha$ 0.71073		
Abs.-Korr.	numerisch		
Transm. $T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.601 0.764		
θ -Bereich [$^\circ$]	3.1–25.3		
Compl.	0.908		
hkl -Bereich	$-12 \leq h \leq 12 \quad -14 \leq k \leq 14 \quad -22 \leq l \leq 22$		
alle Refl., unabh. Refl., R_{int}	35 040	7843	0.032
beob. Refl. ($I \geq 2\sigma(I)$)	6846		
Refl., Param.	7843	467	
R_1, wR_2, S	0.0322	0.0805	1.06
$\rho_{\text{min}}, \rho_{\text{max}}$ [$e\text{ \AA}^{-3}$]	−0.43	1.41	

Tab. 13: Kristallografische Daten von $[K(18\text{-Krone-6})]_2\text{As}_4\text{S}_6 \cdot 3.5\text{NH}_3$.

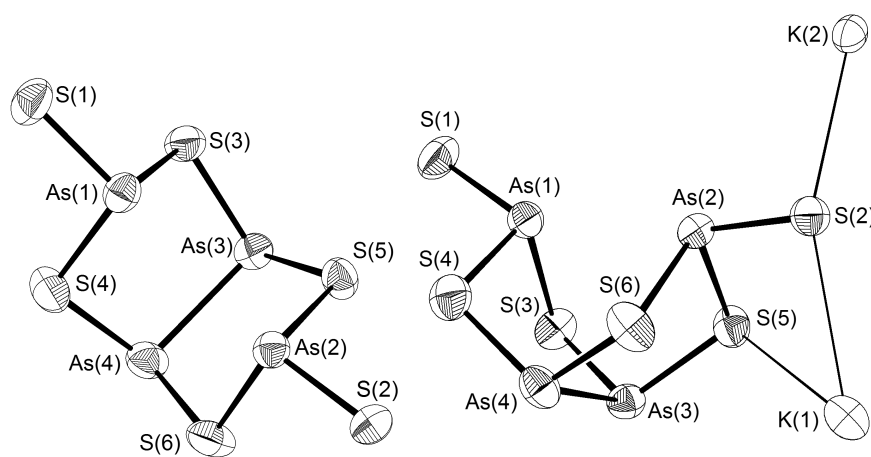


Abb. 57: Das $\text{As}_4\text{S}_6^{2-}$ -Anion (links) und seine Koordinationsumgebung (rechts). Ellipsoide sind mit 70 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Strukturbeschreibung & Diskussion

Das ausschlaggebende Strukturmotiv der hier vorgestellten Verbindung $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{As}_4\text{S}_6 \cdot 3.5 \text{NH}_3$ ist das sattelförmige Hexathiotetraarsenat-anion $\text{As}_4\text{S}_6^{2-}$. Darüber hinaus befinden sich als Gegenionen 2 Kaliumkationen, welche von 18-Krone-6-Molekülen chelatisierend koordiniert werden, und 3.5 Moleküle Kristallammoniak in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle. Detaillierte Angaben zu allen relevanten Abständen und Winkeln können dem Anhang entnommen werden.

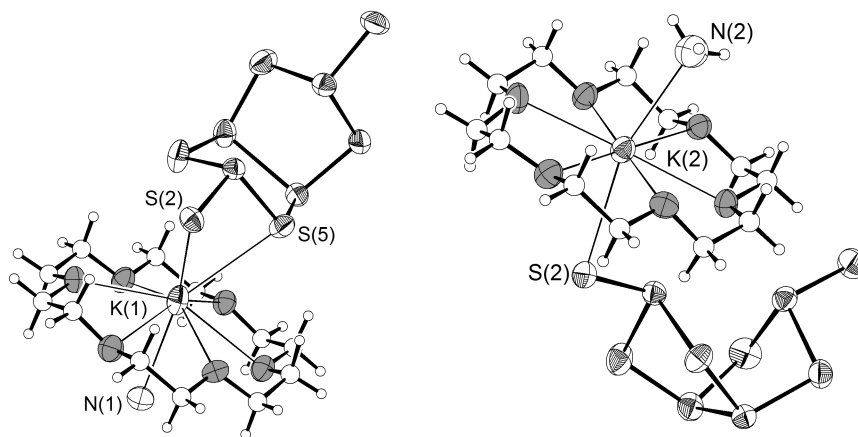
Die $\text{As}_4\text{S}_6^{2-}$ -Anionen bestehen aus einem bicyclischen System, in dem abwechselnd Arsen- und Schwefelatome je 2 fünfgliedrige Ringe bilden, welche über die beiden gemeinsamen Arsenatome As(3) und As(4) verknüpft sind. Das Grundgerüst ähnelt daher dem *cis*-Bicyclo[3.3.0]-octan. An den beiden Arsenatomen As(1) und As(2) befinden sich noch je 1 exocyclisches terminales Schwefelatom, sodass bzgl. der Arsenatome eine *endo-endo*-Konformation des Anions resultiert. In Tab. 14 sind die Bindungslängen zusammengefasst. Die Struktur des $\text{As}_4\text{S}_6^{2-}$ -Anions ist mit der des Realgars verwandt, wobei eine der beiden As-As-Bindungen im As_4S_4 -Molekül durch die Einführung zweier Sulfidliganden gespalten worden ist. Somit entsteht eine einseitige Öffnung des käfigförmigen As_4S_4 und die typisch reitsattelförmige Struktur (Abb. 57).

Die einzige As-As-Bindung zwischen As(3) und As(4) ist mit 2.5533(6) Å um 0.13 Å länger als im grauen Arsen; vgl. in Realgar beträgt die As-As-Bindung im Mittel 2.57 Å [223]. Alle Arsenatome sind trigonal-pyramidal koordiniert mit Winkelsummen um As(1) und As(2) von 300.6(4)° und 294.8(4)° sowie um As(3) und As(4) von 306.5(4)° und 309.6(4)°. Innerhalb der fünfgliedrigen Ringe sind die As-S-Abstände zu den verknüpften Atomen As(3) und As(4) ca. 0.1 Å kürzer als zu den *endo*-ständigen Atomen As(1) und As(2); die kürzesten As-S-Bindungen finden sich zu den terminalen Schwefelatomen. Nach PAULING berechnet sich die Länge einer As-S-Einfachbindung aus der Summe der Kovalenzradien zu 2.25 Å [200]. Die kurzen terminalen As-S-Bindungen, die längeren Abstände zu den verbrückenden Schwefelatomen sowie die höhere Pyramidizität von As(1) und As(2) deuten darauf hin, dass die negative Ladung überwiegend an diesen beiden As-S-Gruppen lokalisiert ist.

As(1)-S(1)	2.1211(10)
As(1)-S(3)	2.3103(10)
As(1)-S(4)	2.3347(11)
As(2)-S(2)	2.1259(10)
As(2)-S(5)	2.3265(10)
As(2)-S(6)	2.3145(11)
As(3)-S(3)	2.2084(10)
As(3)-S(5)	2.2169(10)
As(4)-S(4)	2.2042(11)
As(4)-S(6)	2.2224(11)
As(3)-As(4)	2.5533(6)

Tab. 14: Bindungslängen [Å] des Anions $\text{As}_4\text{S}_6^{2-}$. Beschriftung laut Abb. 57

Abb. 58: Die Koordinationsumgebungen der Kaliumkation in $[K(18\text{-Krone-6})]_2\text{As}_4\text{S}_6 \cdot 3.5\text{NH}_3$. Ellipsoide sind mit 70 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.



Die geometrischen Parameter des hier gefundenen Hexathiotetraarsenat-anions sind mit denen aus bisher isolierten Verbindungen [224–226] vergleichbar. Während die in der Literatur beschriebenen Anionen alle C_{2v} -Symmetrie aufweisen, liegt das $\text{As}_4\text{S}_6^{2-}$ hier relativ verzerrt vor. Mit PLATON berechnet sich die Abweichung von C_{2v} mit einem CMS-Wert von 5.5519 bei einem *rms* von 0.2356. Alle bisher strukturell charakterisierten Hexathiotetraarsenatanionen besitzen eine *endo-endo*-Konformation. Im Gegensatz dazu ist vom analogen Selenidoarsenatanion $\text{As}_4\text{Se}_6^{2-}$ auch eine *exo-endo*-Form bekannt [63, 227].

Besonders bemerkenswert ist die Koordination des $\text{As}_4\text{S}_6^{2-}$ -Anions durch direkte Kationenkontakte zu K^+ (Abb. 57). Diese findet ausschließlich über die Schwefelatome S(2) und S(5) statt. Dabei koordiniert K(2) lediglich einfach im Abstand von 3.2737(12) Å an S(2), während K(1) sowohl an S(2) mit 3.3468(12) Å als auch an S(5) mit 3.3938(13) Å Abstand bindet. Auf der anderen Seite des Anions bestehen ungewöhnlicherweise keine direkten Kation-Anion-Kontakte. Als Kriterium für das Vorliegen einer koordinativen Wechselwirkung werden das Auftreten von Lücken im Abstandshistogramm sowie die Unterschreitung der Summe aus den Van-der-Waals-Radien des Schwefels (1.85 Å) [200] und des Ionenradius des Kaliums bei 8-facher Koordination (1.65 Å) [201] herangezogen. Der längste K-S-Abstand, dem so noch eine koordinative Wechselwirkung zugesprochen wird, beträgt 3.3938(13) Å; der nächst größere Abstand misst 3.8478(14) Å und wird nicht mehr als koordinativ betrachtet.

In Abb. 58 sind die Koordinationsumgebungen der beiden Kaliumkationen gezeigt; die relevanten Bindungslängen sind in Tab. 15 zusammengefasst. Außer durch die Koordination des Anions unterscheiden sich die Koordinationssphären jedoch nur marginal. Beide Kaliumkationen sind in der Mitte eines chelatisierenden 18-Krone-6-Moleküls lokalisiert. Durch die κ^2 -Koordination des $\text{As}_4\text{S}_6^{2-}$ -Anions ist K(1) etwas aus der Ebene des Kronenetherliganden heraus gerückt, während K(2) ganz in der Ebene der Sauerstoffatome liegt. Die freien Koordinationsstellen auf der anderen Seite werden durch jeweils 1 Ammoniakmolekül besetzt. Die Atomabstände bewegen sich dabei im typischen Bereich; als Kriterium dient wieder die Summe aus Ionenradius des Kaliums und der Van-der-Waals-Radien der Liganden. Dadurch ergeben sich für K(1) eine Koordinationszahl von 9 und für K(2) eine Koordinationszahl von 8.

K(1)-O(1)	2.788(2)
K(1)-O(2)	2.953(2)
K(1)-O(3)	2.838(2)
K(1)-O(4)	2.976(2)
K(1)-O(5)	2.886(2)
K(1)-O(6)	2.914(2)
K(1)-N(1)	3.0144(9)
K(1)-S(2)	3.3468(12)
K(1)-S(5)	3.3938(13)
K(2)-O(7)	2.743(2)
K(2)-O(8)	2.823(2)
K(2)-O(9)	2.781(2)
K(2)-O(10)	2.878(2)
K(2)-O(11)	2.809(2)
K(2)-O(12)	2.819(2)
K(2)-N(2)	2.926(3)
K(2)-S(2)	3.2737(12)

Tab. 15: Bindungslängen [Å] in den Koordinationsumgebungen der Kaliumionen. Beschriftung laut Abb. 58.

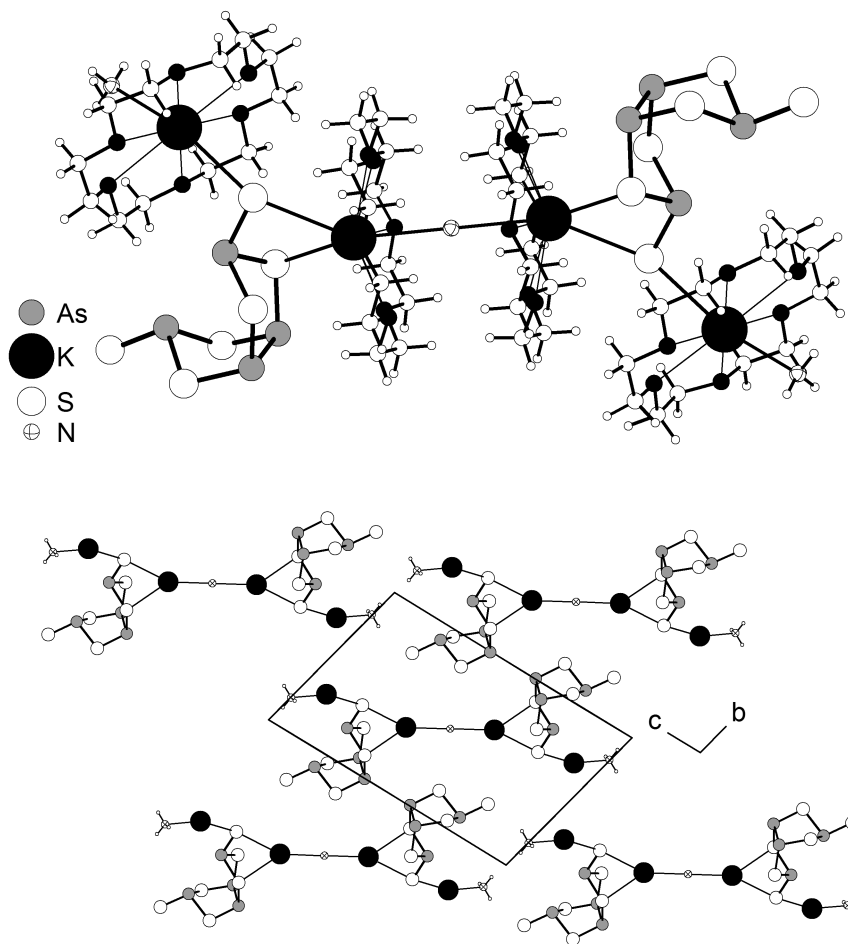


Abb. 59: Dimere Kationen-Anionen-Komplexe (*oben*) und Aufbau der Struktur (*unten*) von $[K(18\text{-Krone-6})]_2\text{As}_4\text{S}_6 \cdot 3.5 \text{NH}_3$. Kronenethermoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Durch die koordinativen Wechselwirkungen und ionischen Anziehungskräften zwischen Kaliumkationen und Hexathiotetraarsenatanionen entstehen dimere Einheiten. Der Schwerpunkt eines solchen Dimers liegt dabei auf dem Inversionszentrum in der Mitte der Elementarzelle. Diese dimeren Kationen-Anionen-Komplexe sind nicht linear angeordnet, sondern leicht gewellt. Dadurch ist in der Kristallstruktur von $[K(18\text{-Krone-6})]_2\text{As}_4\text{S}_6 \cdot 3.5 \text{NH}_3$ eine dichte Packung auf Lücke möglich (Abb. 59). Hierbei kommt die freie Seite des Anions in der Nähe der beiden Kaliumkationen des nächsten Dimers zu liegen. Der große Raumbedarf der 18-Krone-6-Liganden verhindert jedoch die Ausbildung von direkten Kationenkontakten. Dennoch scheint diese Anordnung aus elektrostatischen Gründen günstig. Diese asymmetrische Koordination am Anion erklärt auch dessen relativ verzerrte Struktur im Vergleich zu den aus der Literatur bekannten $\text{As}_4\text{S}_6^{2-}$ -Anionen.

(Crypt-222)rubidium-tetrathio-heptaarsenat(I)-Ammoniakat (2/1),
 $[Rb(crypt-222)]As_7S_4 \cdot 0.5 NH_3$

Darstellung & Kristallstrukturbestimmung

Durch Reaktion von Realgar As_4S_4 mit elementarem Rubidium unter Anwesenheit von *crypt*-222 kann die Verbindung $[Rb(crypt-222)]As_7S_4 \cdot 0.5 NH_3$ als Ammoniakat erhalten werden. Dafür werden 0.642 g (1.5 mmol, 1.0 eq.) As_4S_4 und 0.128 g (1.5 mmol, 1.0 eq.) Rubidium sowie 0.114 g (0.3 mmol, 0.2 eq.) *crypt*-222 in einem Schlenkgefäß vorgelegt und ca. 20 mL flüssiges Ammoniak aufkondensiert. Nach 4 Monaten Lagerung bei $-37^\circ C$ können unter der tiefroten Mutterlauge indischgelbe tafelförmige Einkristalle isoliert und zur Messung auf dem Diffraktometer präpariert werden. Die gesammelten Daten und Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmung sind in Tab. 16 zusammengefasst.

Nach der Indizierung der Reflexe mittels einer triklinen Zelle lässt sich die Struktur in $P\bar{1}$ erfolgreich mithilfe von SUPERFLIP lösen. Alle Schwera-atomlagen und deren Auslenkungsparameter werden anschließend anisotrop verfeinert. Die H-Atomlagen des *crypt*-222-Moleküls können in der Differenzfourieranalyse lokalisiert und mit HFIX verfeinert werden. Der Besetzungsfaktor des Kristallammoniakmoleküls N(3), das nahe des Inversionszentrums liegt, wird auf $1/2$ fixiert, da sich ansonsten unsinnige N-N-Abstände ergeben würden. Durch diese Lagefehlordnung können keine sinnvollen H-Atompositionen gefunden werden; somit sind sie nicht in der Verfeinerung berücksichtigt worden.

Formel	[Rb(C ₁₈ H ₃₆ O ₆ N ₂)]As ₇ S ₄ · 0.5 NH ₃		
M [g mol ⁻¹]	1138.67		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)		
a, b, c [Å]	12.2111(4)	12.3427(4)	13.5504(5)
α, β, γ [°]	68.543(3)	65.681(3)	86.937(3)
V [Å ³]	1720.67(12)		
Z	2		
d _{calc} [g cm ⁻³]	2.165		
μ(Mo-K _α) [mm ⁻¹]	8.398		
F(000)	1086		
Kristallgröße [mm]	0.11×0.15×0.22		
Kristallfarbe	indischgelb		
Diffraktometer	SuperMova (Eos)		
T [K]	123.0(1)		
Röntgenquelle, λ [Å]	Mo-K _α	0.71073	
Abs.-Korr.	numerisch		
Transm. T _{min} , T _{max}	0.571	1.000	
θ-Bereich [°]	3.0–25.7		
Compl.	0.998		
hkl-Bereich	-14 ≤ h ≤ 14	-15 ≤ k ≤ 15	-16 ≤ l ≤ 16
alle Refl., unabh. Refl., R _{int}	54 616	6511	0.102
beob. Refl. (I ≥ 2σ(I))	5188		
Refl., Param.	6511	352	
R ₁ , wR ₂ , S	0.0464	0.1313	1.04
ρ _{min} , ρ _{max} [e Å ⁻³]	-0.80	1.45	

Tab. 16: Kristallografische Daten von $[Rb(crypt-222)]As_7S_4 \cdot 0.5 NH_3$.

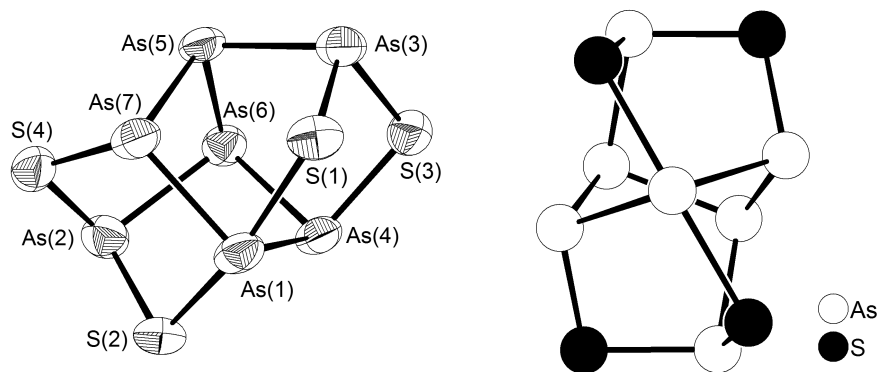


Abb. 60: Das As_7S_4^- -Anion in $[\text{Rb}(\text{crypt-222})]\text{As}_7\text{S}_4 \cdot 0.5 \text{NH}_3$. Ellipsoide sind mit 70 % Wahrscheinlichkeit dargestellt (links). Blick entlang der pseudozweizähligen Achse (rechts).

Strukturbeschreibung & Diskussion

Die asymmetrische Einheit in der Kristallstruktur der hier vorgestellten Verbindung $[\text{Rb}(\text{crypt-222})]\text{As}_7\text{S}_4 \cdot 0.5 \text{NH}_3$ beinhaltet ein durch *crypt-222* chelatisiertes Rubidiumkation und ein Tetrathio-heptaarsenat-Anion neben einem halben Molekül Kristallammoniak. Alle Atome liegen auf allgemeinen Lagen, sodass die Elementarzelle 2 Formeleinheiten der Verbindung enthält. Genaue Angaben zu allen relevanten Abständen und Winkeln können dem Anhang entnommen werden.

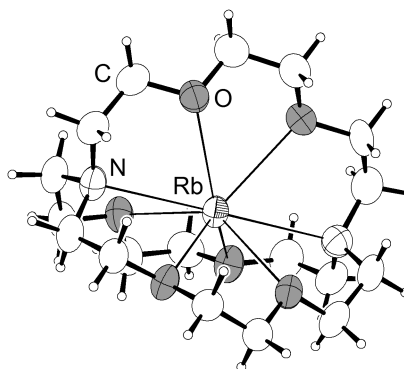
Das As_7S_4^- -Anion stellt ein neuartiges heteroatomares Clusteranion mit außergewöhnlicher Struktur dar (Abb. 60). Im Gegensatz zu den vielen anionischen Strukturmotiven in Thioarsenaten liegt hier ein polycyclisches Clusteranion vor, in dem die As-As-Bindungen noch dominieren; es handelt sich somit um ein echtes Zintl-Anion. Das Anion wird aus insgesamt 6 fünfgliedrigen As-S-Ringen aufgebaut, welche 3 oder 4 Arsenatome enthalten und immer über 2 gemeinsame Arsenatome verknüpft sind. Dadurch entsteht in der Mitte des Clusteranions ein Fünfring aus den Arsenatomen As(1), As(4), As(6), As(5) und As(7) in Halbsessel- oder Twistkonformation. Mit PLATON berechnen sich folgende Cremer-Pople-Parameter: $Q_2 = 0.9814(9) \text{ \AA}$ und $\phi_2 = 90.49(5)^\circ$; vgl. hierzu die entsprechenden Werte für fünfgliedrige Ringsysteme [228] mit idealer Twistform $Q_2 \neq 0$ und $\phi_2 = k \cdot 36^\circ + 18^\circ (k \in \mathbb{Z})$. Eine andere Möglichkeit zur formalen Konstruktion des ungewöhnlichen Anions geht vom Realgarkäfig As_4S_4 aus. Ersetzt man in 2 As_4S_4 -Käfigen jeweils 2 Schwefelatome durch Arsen entstehen 2 Fünfringe aus Arsenatomen. Verknüpft man jetzt die beiden so modifizierten Realgarkäfige in der Art, dass sie sich den besagten Fünfring teilen, gelangt man zur Struktur des As_7S_4^- -Anions.

Auf der rechten Seite der Abb. 60 ist die Pseudosymmetrie des Anions dargestellt. Durch das Atom As(1) und die Mitte der Bindung As(4)-As(5) verläuft eine pseudozweizählige Achse. Mit PLATON errechnet sich die minimale Abweichung von der C_2 -Symmetrie mit einem CSM-Wert von 0.5125 und einem *rms* von 0.0716. Eine weitere herausragende Besonderheit dieses Anions stellt die pseudo-trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung um das Arsenatom As(1) dar, welche durch dessen Wechselwirkungen mit den beiden Schwefelatomen S(1) und S(2) entsteht. Dadurch weist As(1) die sowohl für Arsenate als auch für Arsenide ungewöhnlich hohe Koordinationszahl von $2 + 2 = 4$ auf. Formal muss deshalb die negative Ladung diesem Arsenatom As(1) zugeordnet werden.

As(2)-S(2)	2.200(2)
As(2)-S(4)	2.262(2)
As(3)-S(1)	2.217(2)
As(3)-S(3)	2.247(2)
As(4)-S(3)	2.245(2)
As(7)-S(4)	2.251(2)
As(1)-S(1)	2.515(2)
As(1)-S(2)	2.554(2)
As(1)-As(4)	2.4573(10)
As(1)-As(7)	2.4638(10)
As(2)-As(6)	2.4780(10)
As(3)-As(5)	2.4886(11)
As(4)-As(6)	2.4313(10)
As(5)-As(6)	2.4334(11)
As(5)-As(7)	2.4283(10)

Tab. 17: Bindungslängen [\AA] des Anions As_7S_4^- . Beschriftung laut Abb. 60.

Abb. 61: Das $\text{Rb}(\text{crypt-222})^+$ -Kation in der Struktur von $[\text{Rb}(\text{crypt-222})]\text{As}_7\text{S}_4 \cdot 0.5 \text{NH}_3$. Ellipsoide sind mit 70 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.



Die Bindungslängen im As_7S_4^- -Anion sind in Tab. 17 zusammengefasst. Vergleicht man die As-As-Abstände hier mit denen im isolierten As_{11}^{3-} -Anion der Verbindung $[\text{Rb}(\text{crypt-222})]_3\text{As}_{11} \cdot 4 \text{NH}_3$ [229] so zeigen sich kleine Unterschiede. Das trishomocuban-förmige Undecaarsenid As_{11}^{3-} stellt ebenfalls ein 11-atomiges Zintl-Anion dar, welches aus 6 fünfgliedrigen Ringen besteht. Während der mittlere As-As-Abstand zwischen dreibindigen Arsenatomen im As_{11}^{3-} 2.462(3) Å beträgt, sind im As_7S_4^- nur die beiden Bindungen As(1)-As(4) und As(1)-As(7) genauso lang. Die restlichen Bindungen im zentralen Ring zwischen As(4), As(6), As(5) und As(7) sind um etwa 0.03 Å kürzer, liegen aber im Bereich einer As-As-Einfachbindung (2.42 Å) [200]. Die beiden Bindungen As(2)-As(6) und As(3)-As(5), an denen jeweils 2 weitere Schwefelatome gebunden sind, sind im Vergleich zum As_{11}^{3-} um den gleichen Betrag länger; vgl. mit den As-As-Bindungen zu den zweibindigen Arsenatomen im As_{11}^{3-} . In Realgar beträgt die As-As-Bindung im Mittel 2.57 Å [223] und ist somit wesentlich länger.

Die Summe der Kovalenzradien von Arsen und Schwefel sagt für eine As-S-Einfachbindung einen Abstand von 2.25 Å voraus [200]. Bis auf die Bindungen zu S(1) und S(2) liegen alle im As_7S_4^- auftretenden As-S-Bindungen nahe bei diesem Wert. Durch die ungewöhnliche Koordinationsumgebung am As(1) ist der größere As-S-Abstand zu den benachbarten Schwefelatomen S(1) und S(2) zu erklären; diese Bindungen sind mit 2.515(2) Å und 2.554(2) Å deutlich länger. Dabei ist die Koordination durch die beiden Schwefelatome beinahe symmetrisch; der Unterschied der beiden As-S-Abstände beträgt nur 1.53 %. Im Histogramm der Atomabstände tauchen auch As-S-Abstände von 3.06 Å und 3.37 Å auf. Obwohl diese Abstände kürzer sind als die Summe der Van-der-Waals-Radien für Arsen und Schwefel (3.65 Å) [200], werden diese Kontakte hier nicht als bindende Wechselwirkung angesehen.¹⁹

Bis auf As(1) sind alle Arsenatome des Clusteranions trigonal-pyramidal koordiniert. Die Winkelsummen an diesen Arsenatomen liegen dabei im Bereich von 292.40(6)° und 300.23(6)°. Die pseudo-trigonal-bipyramidale Koordination am As(1) ist nicht ganz ideal symmetrisch; der Winkel S(1)-As(1)-S(2) beträgt nur 164.02(7)°. Ebenso ist der Winkel As(4)-As(1)-As(7) mit 107.69(3)° deutlich kleiner als 120°. Somit spricht man besser von einer verzerrt bisphenoidalen oder wippenförmigen Koordinationsumgebung am Arsenatom As(1).

¹⁹ Ergebnisse von Berechnungen zur chemischen Bindung im As_7S_4^- -Anion untermauern diese Vorgehensweise. Siehe dazu Kap. 4 S. 109 ff.

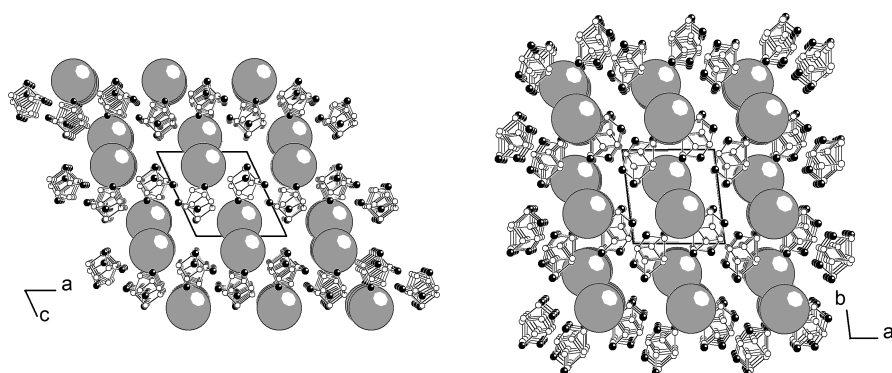


Abb. 62: Kristallstruktur von $[\text{Rb}(\text{crypt-222})]\text{As}_7\text{S}_4 \cdot 0.5 \text{NH}_3$ entlang der *b*- und *c*-Achse. Die $\text{Rb}(\text{crypt-222})^+$ -Ionen sind als graue Kugeln dargestellt.

Bisher ist das As_7S_4^- -Anion nur aus der Verbindung $\text{Li}(\text{NH}_3)_4\text{As}_7\text{S}_4$ bekannt, die ebenfalls aus As_4S_4 und Lithium in flüssigem Ammoniak erhalten werden konnte [65] und welche monoklin kristallisiert. Generell sind die geometrischen Parameter der beiden Anionen vergleichbar. Die Struktur des Anions unterscheidet sich jedoch in dem Punkt, indem das fünfbändige Arsenatom dort unausgeglichener durch die beiden Schwefelatome koordiniert wird. Die As-S-Abstände betragen dort $2.393(4) \text{ \AA}$ und $2.711(4) \text{ \AA}$; die Abweichung der beiden As-S-Abstände beträgt somit 11.73 %. Trotz dieser unterschiedlichen Bindungslängen besitzt das As_7S_4^- -Anion auch hier pseudozweizählige Symmetrie (CSM 0.3933 für C_2). Über das analoge Selenidoarsenat As_7Se_4^- ist ebenfalls berichtet worden, das in Form eines Tetraphenylphosphoniumsalzes aus der Reaktion von As_4Se_4 und Kalium in Ethylendiamin erhalten worden ist [66]. Hier zeigen sich ebenfalls 2 gleichlange As-Se-Abstände am fünfbändigen Arsenatom, deren Unterschied 3.47 % beträgt. Die Autoren fehlinterpretieren jedoch die auftretenden Kontakte zwischen Arsen- und Schwefelatomen als Bindungen, was sie zur Annahme besonderer elektronischer Eigenschaften des Clusters führt.²⁰

Als Gegenionen treten in der Kristallstruktur Kationenkomplexe aus *crypt-222* und Rubidiumkationen auf (Abb. 61). Das Rubidiumkation $\text{Rb}(1)$ wird dabei von einem Molekül *crypt-222* chelatisiert. Die Rb-N- und Rb-O-Abstände sind im Mittel $2.99(5) \text{ \AA}$ bzw. $2.89(5) \text{ \AA}$ lang. Die Koordinationszahl am Rubidium beträgt somit 8. Dieser Komplex besitzt pseudodreizählige Symmetrie; mit PLATON ergibt sich ein CSM-Wert von 0.6196 mit *rms* von 0.0787 für die Abweichung von D_3 -Symmetrie. Dadurch, dass das Rubidiumkation in der Kavität des *crypt-222* vollständig komplexiert ist, treten keine direkten Kationen-Anionen-Kontakte auf und die Ionen liegen isoliert nebeneinander im Kristall vor. Die Anordnung zeigt Abb. 62 anhand von Projektionen der Elementarzelle von $[\text{Rb}(\text{crypt-222})]\text{As}_7\text{S}_4 \cdot 0.5 \text{NH}_3$. Das Kristallammoniakmolekül füllt lediglich eine Packungslücke in der Kristallstruktur und bildet keine Wasserstoffbrückenbindungen aus.

²⁰ Diese Annahme kann durch die in dieser Arbeit durchgeführten theoretischen Berechnungen widerlegt werden. Siehe dazu Kap. 4 S. 109 ff.

*Octaamminbarium-ammonium-hexaselenido-triarsenat(III)-
Ammoniakat (1/5), [Ba(NH₃)₈](NH₄)As₃Se₆ · 5 NH₃*

Darstellung & Kristallstrukturbestimmung

Ausgehend von der Reaktion des binären Arsenselenids As₄Se₄ mit elementarem Barium kann die Verbindung [Ba(NH₃)₈](NH₄)As₃Se₆ · 5 NH₃ aus flüssigem Ammoniak erhalten werden. Hierfür werden zunächst 0.90 g (1.46 mmol, 1.0 eq.) As₄Se₄ und 0.50 g (3.64 mmol, 0.4 eq.) Barium in einem Schlenkgefäß vorgelegt und anschließend ca. 20 mL flüssiges Ammoniak aufkondensiert. Nach mehrwöchiger Lagerung bei –37 °C können unter der tiefbraun gefärbten Mutterlauge orange Einkristalle an der Gefäßwand isoliert und zur Messung auf dem Diffraktometer präpariert werden. Die gesammelten Daten und Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmung sind in Tab. 18 zusammengefasst.

Im Anschluss an die Indizierung der Reflexe mithilfe einer orthorhombischen Elementarzelle lässt sich die Struktur nach Analyse der systematischen Auslöschungsbedingungen im Beugungsbild in der Raumgruppe *P*2₁2₁2₁ erfolgreich mittels SUPERFLIP lösen. Alle Schweratomlagen und deren Auslenkungsparameter werden anschließend anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatomlagen können in der Differenzfourieranalyse lokalisiert und im Modell mit HFIX-Constraints im Bariumamminkomplex sowie SADI-, DFIX- und DANG-Constraints für das Ammoniumion und die Ammoniakmoleküle verfeinert werden. Die isotropen Temperaturfaktoren werden dabei mithilfe eines Reitermodells auf das 1.2-fache der ADPs der gebundenen Stickstoffatome festgehalten.

Formel	[Ba(NH ₃) ₈](NH ₄)As ₃ Se ₆ · 5 NH ₃		
<i>M</i> [g mol ^{–1}]	1032.25		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)		
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	12.2297(7)	13.1423(7)	19.9895(11)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	3212.8(3)		
<i>Z</i>	4		
<i>d</i> _{calc} [g cm ^{–3}]	2.223		
<i>μ</i> (Mo- <i>K</i> _α) [mm ^{–1}]	11.112		
<i>F</i> (000)	2000		
Kristallgröße [mm]	0.07 × 0.19 × 0.26		
Kristallfarbe	orange		
Diffraktometer	Stoe IPDS I		
<i>T</i> [K]	123.0(1)		
Röntgenquelle, <i>λ</i> [Å]	Mo- <i>K</i> _α 0.71073		
Abs.-Korr.	numerisch		
Transm. <i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.137 0.464		
<i>θ</i> -Bereich [°]	1.9–24.8		
Compl.	0.936		
<i>hkl</i> -Bereich	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 –15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 –23 ≤ <i>l</i> ≤ 23		
alle Refl., unabh. Refl., <i>R</i> _{int}	21 414	5552	0.098
beob. Refl. (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))	5164		
Refl., Param.	5552	282	
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ , <i>S</i>	0.0272	0.0564	0.95
<i>F</i> _x	0.008(11)		
<i>ρ</i> _{min} , <i>ρ</i> _{max} [e Å ^{–3}]	–0.98	0.75	

Tab. 18: Kristallografische Daten von [Ba(NH₃)₈](NH₄)As₃Se₆ · 5 NH₃.

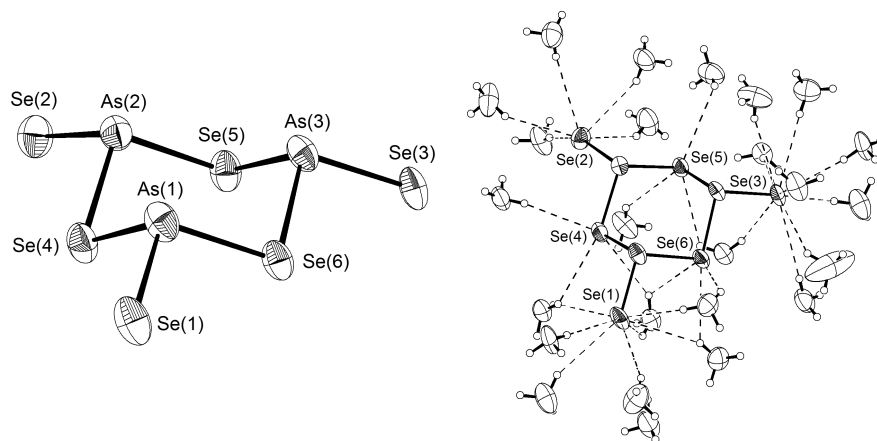


Abb. 63: Das ringförmige Anion $\text{As}_3\text{Se}_6^{3-}$ und seine Koordinationsumgebung in $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_8](\text{NH}_4)\text{As}_3\text{Se}_6 \cdot 5 \text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70 % Wahrscheinlichkeit.

Strukturbeschreibung & Diskussion

In der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur der hier vorgestellten Verbindung $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_8](\text{NH}_4)\text{As}_3\text{Se}_6 \cdot 5 \text{NH}_3$ ist ein cyclisches Hexaselenido-triarsenat(III)-Anion $\text{As}_3\text{Se}_6^{3-}$ enthalten. Als Gegenionen treten zum einen ein Octaamminbariumkomplex $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_8]^{2+}$ und ein Ammonium-Ammoniak-Komplex $[(\text{NH}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ auf. Zusätzlich ist ein Molekül Kristallammoniak enthalten. Das hier gefundene Ammoniakat kristallisiert isotyp zum analogen Thioarsenat in Form des Ammoniakates $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_8](\text{NH}_4)\text{As}_3\text{S}_6 \cdot 5 \text{NH}_3$ [230]. Genaue Angaben zu allen relevanten Abstände und Winkel können dem Anhang entnommen werden.

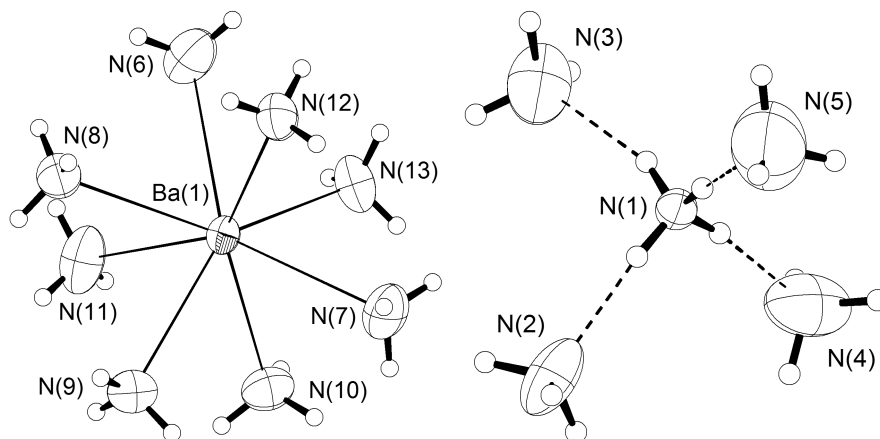
Das wesentliche Bauelement der Kristallstruktur stellt das *cyclo*-Hexaselenido-triarsenat(III)-Anion $\text{As}_3\text{Se}_6^{3-}$ dar (Abb. 63), dessen Bindungslängen in Tab. 19 zusammengefasst sind. Durch Kondensation dreier AsSe_3 -Einheiten über 2 gemeinsame Ecken der trigonalen Pyramiden entsteht ein gewellter Sechsring aus Arsen- und Selenatomen, wobei die Arsenatome jeweils noch ein terminales Selenatom tragen. Das $\text{As}_3\text{Se}_6^{3-}$ -Anion liegt in der typischen Sesselkonformation vor; mit PLATON berechnet sich die Abweichung zur idealen C_{3v} -Symmetrie mit einem CSM-Wert von 0.2759 bei einem *rms* von 0.0525.

Die As-Se-Abstände im $\text{As}_3\text{Se}_6^{3-}$ -Anion lassen sich in zwei Gruppen betrachten. Die den Sechsring aufbauenden, endocyclischen Bindungen liegen im Bereich von 2.4021(11) Å bis 2.4228(11) Å, während die terminalen As-Se-Abstände zwischen 2.2997(12) Å und 2.3045(11) Å auftreten. Die Abstände zwischen Arsen- und den exocyclischen Selenatome sind also um bis zu 0.1231(11) Å kürzer als die Abstände innerhalb des Sechsringes. Nach PAULING berechnet sich die Bindungslänge einer As-Se-Einfachbindung zu 2.38 Å [200]. Vergleichbare As-Se-Abstände finden sich auch in den ternären Festkörperphasen Na_3AsSe_3 und K_3AsSe_3 mit Bindungslängen von 2.386(3) Å bzw. 2.408(1) Å [231]. Die Winkelsummen an den Arsenatomen variieren nur marginal um einen Mittelwert von $301.38(4)^\circ$, was die trigonal-pyramidale Koordination an den Arsenatomen verdeutlicht. Im Vergleich zu Na_3AsSe_3 und K_3AsSe_3 weisen die AsSe_3 -Einheiten im *cyclo*- $\text{As}_3\text{Se}_6^{3-}$ eine höhere Pyramidizität auf. Insgesamt sind die hier gefundenen geometrischen Parameter des $\text{As}_3\text{Se}_6^{3-}$ -Anions vergleichbar mit den aus der Literatur bekannten Verbindungen [230, 232, 233].

As(1)-Se(1)	2.3026(12)
As(1)-Se(4)	2.4208(13)
As(1)-Se(6)	2.4228(11)
As(2)-Se(2)	2.2997(12)
As(2)-Se(4)	2.4084(11)
As(2)-Se(5)	2.4021(11)
As(3)-Se(3)	2.3045(11)
As(3)-Se(5)	2.4167(12)
As(3)-Se(6)	2.4074(11)

Tab. 19: Bindungslängen [Å] des Anions $\text{As}_3\text{Se}_6^{3-}$. Beschriftung laut Abb. 63.

Abb. 64: Die kationischen Komplexe $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_8]^{2+}$ und $[\text{NH}_4(\text{NH}_3)_4]^+$ in $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_8](\text{NH}_4)\text{As}_3\text{Se}_6 \cdot 5 \text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70 % Wahrscheinlichkeit.



Während die Verkürzung der terminalen Bindungen ein oft zu beobachtendes Phänomen bei den Chalkogenidometallaten ist, liegt die Ursache für die im Vergleich zur freien Einfachbindung längeren Abstände innerhalb des Sechsrings sowie die höhere Pyramidizität innerhalb der AsSe_3 -Untereinheiten im sterischen Anspruch der freien Elektronenpaare am Arsen und der Selenatome begründet. In der auftretenden Sesselkonformation sind die das freie Elektronenpaar enthaltenden p -Orbitale am Arsen axial angeordnet, wohingegen die exocyclischen Selenatome die günstigeren äquatorialen Positionen einnehmen. Aufgrund des größeren Platzanspruchs der Selenatome kommt es zur Ausbildung der energetisch favorisierten Sesselkonformation. Dieser Befund deckt sich mit Beobachtungen an bisher charakterisierten *cyclo*-Selenido-triarsenaten [230, 232, 233] sowie isostrukturellen Thioarsenatanionen $\text{As}_3\text{S}_6^{3-}$ [222, 230, 234, 235].

Ba(1)-N(6)	2.909(7)
Ba(1)-N(7)	2.905(7)
Ba(1)-N(8)	2.941(8)
Ba(1)-N(9)	2.903(7)
Ba(1)-N(10)	2.934(7)
Ba(1)-N(11)	2.946(7)
Ba(1)-N(12)	2.993(7)
Ba(1)-N(13)	2.897(8)

Tab. 20: Abstände [\AA] im Komplexkation $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_8]^{2+}$. Beschriftung laut Abb. 64.

Die anionische Einheit weist keine direkten Kontakte zu den Kationen in der Struktur auf; die Koordinationssphäre um das Bariumion wird ausschließlich durch Ammoniak besetzt (Abb. 64). Diese Umgebung beinhaltet 8 Ammoniakmoleküle N(6) bis N(13) mit Abständen von 2.903(7) \AA bis 2.993(7) \AA (Tab. 20). Die nächst benachbarten Selenatome befinden sich erst in einem Abstand größer als 4.6755(9) \AA . Der Polyeder, welcher das 8-fach koordinierte Bariumatom umgibt, lässt sich eher als verzerrtes Dodekaeder (D_{2d}) beschreiben; die häufig gefundene und bezüglich der Abstoßung der Liganden bevorzugte quadratisch antiprismatische Koordination (D_{4d}) tritt hier nicht auf. Vergleichbare Abstände und Koordination finden sich in der isotypen Verbindung $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_8](\text{NH}_4)\text{As}_3\text{S}_6 \cdot 5 \text{NH}_3$ [230].

Aufgrund des Elektroneutralitätsprinzips muss eine weitere einfach positive Ladung im Kristall vorhanden sein, hier in Form eines Ammoniumions N(1). Dieses kann durch kürzere N-N-Abstände zu benachbarten Ammoniakmolekülen lokalisiert werden, die aufgrund der starken Wasserstoffbrückenwechselwirkungen entstehen. Als Kriterien für die Identifizierung von Wasserstoffbrückenbindungen anhand struktureller Parameter werden Proton-Akzeptorabstände bis zur Summe der Van-der-Waals-Radien des Wasserstoff- und Akzeptor-Atoms (für $\text{N}\cdots\text{H}$ 2.75 \AA und für $\text{Se}\cdots\text{H}$ 3.10 \AA [11]) sowie $\text{D-H}\cdots\text{A}$ -Winkel von 120° bis 180° berücksichtigt.

Das Ammoniumion hat aufgrund der tetraedrischen Anordnung seiner Protonen eine ebenfalls tetraedrische Koordinationsumgebung (Abb. 64). Als Akzeptoren treten hier nur die Ammoniakmoleküle N(2) bis N(5) auf,

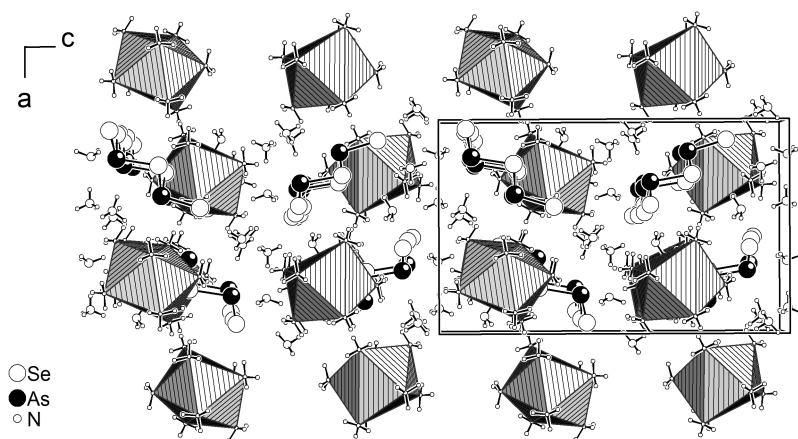


Abb. 65: Projektion der Elementarzelle von $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_8](\text{NH}_4)\text{As}_3\text{Se}_6 \cdot 5 \text{NH}_3$. Die Bariumamminkomplexe sind als Polyeder dargestellt.

wobei die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen für die tetraedrische Koordination verantwortlich ist. Sie orientieren sich an den Protonen des Ammoniumions N(1), dessen N-H-Abstände im Bereich von 0.79(2) Å bis 0.80(2) Å und dessen H-N-H-Winkel im Bereich von 106(5)° bis 113(5)° durch DANG- und SADI-Restraints bei der Verfeinerung berücksichtigt worden sind. Ein Vergleich mit den Abständen und Winkeln in den Strukturen der bereits bekannten Ammoniakate, die am Arbeitskreis eingehend untersucht worden sind, zeigt ähnliche Werte, was für die Richtigkeit der Wasserstoffatomlagen spricht. Somit liegt in der hier vorgestellten Struktur ein Komplexkation der Form $[\text{NH}_4(\text{NH}_3)_4]^+$ vor, das bereits gut aus Arbeiten an Ammoniakaten bekannt ist [205].

Sowohl die Ammoniakmoleküle um das Ammoniumion als auch um das Bariumion sind als Protonendonoren in einem komplexen Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen involviert, welches die Struktur zusätzlich stabilisiert. Dabei treten das freie Kristallammoniakmolekül und die Selenatome des Selenidoarsenatanions als Akzeptoren auf. In Abb. 63 (rechts) ist die erste Koordinationssphäre des $\text{As}_3\text{Se}_6^{3-}$ -Anions durch diese Wechselwirkungen angedeutet. Die genauen Abstände und Winkel können dem Anhang entnommen werden. Für die Einordnung der Wasserstoffbrückenbindungen bzgl. ihrer Stärke ist dabei wichtig, dass es sich zum einen im Falle des Ammonium-Ammoniak-Komplexes als Donor und exocyclischen Selenidliganden um ladungsunterstützte Wechselwirkungen handelt. Zum anderen sind die Wasserstoffbrücken mit den Ligandammoniakmolekülen als Donor ebenfalls stärkere Wechselwirkungen, da die zweifach positive Ladung am Erdalkalimetall Ba^{2+} die NH_3 -Moleküle wesentlich stärker polarisiert als das aus der Strukturchemie von Alkalimetallamminkomplexen bekannt ist. Durch die strukturchemische Flexibilität der Wasserstoffbrückenbindungen wird die räumliche Anordnung der sterisch anspruchsvollen Kationen und Anionen in der Kristallstruktur von $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_8](\text{NH}_4)\text{As}_3\text{Se}_6 \cdot 5 \text{NH}_3$ in versetzten Schichten vereinfacht (Abb. 65).

Zusammenfassende Diskussion

Die Synthesen der in diesem Abschnitt vorgestellten Verbindungen sind nur anhand des präparativen Vorgehens, das zu ihrer Darstellung geführt hat, beschrieben. Eine Reaktionsgleichung kann in keinem Fall angegeben werden, da lediglich einkristalline Produkte untersucht werden konnten. Mikrokristalline oder gar amorphe Produkte, welche oft schon mit bloßem Auge in den inhomogenen Reaktionsgemischen ausgemacht werden, konnten nicht näher analysiert werden, ohne sie der Zersetzung auszusetzen. Zudem ist nicht untersucht worden, inwiefern die eingesetzten Edukte vollständig abreagiert haben. Eine Aussage über die Reaktionsabläufe, die zu den genannten Verbindungen führen, lässt sich deshalb nur schwer treffen. Dennoch sollen einige Aspekte erläutert werden.

Viele der beschriebenen Reaktionen, die von der Reduktion binärer Chalkogenidphasen ausgehen, verlaufen unter vollständiger De- bzw. Rekonstruktion des Edukts, d. h. meist kann kein struktureller Bezug zwischen den vorgefundenen Anionen und den eingesetzten Arsenchalkogeniden festgestellt werden. Dieser als Reduktion bezeichnete Prozess bedeutet jedoch nicht, dass der Oxidationszustand am As in den erhaltenen Produktphasen zwangsläufig niedriger ist als in den arsenhaltigen Ausgangsverbindungen. Ebenso wie in vorhergehende Arbeiten zeigt sich, dass eine Erhöhung der Anzahl an Chalkogenidliganden und somit eine formale Oxidation des Arsens in solchen Reaktionen möglich ist und wie hier in den beiden Fällen $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbAsS}_3 \cdot 8\text{NH}_3$ und $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_8](\text{NH}_4)\text{As}_3\text{Se}_6 \cdot 5\text{NH}_3$ oft beobachtet wird. Aufgrund der stark reduzierenden Eigenschaften der verwendeten Metallidlösungen muss davon ausgegangen werden, dass im Gleichgewicht vorhandene anionische As-Spezies selbst als Reduktionsmittel auftreten, sobald die Elektridlösung verbraucht ist.

Der als Reduktion zu verstehende erste Schritt ist die reduktive Spaltung von As-Q-Bindungen der Eduktphase, dem ein kompliziertes Gleichgewicht vieler verschiedener Chalkogenidoarsenatspezies nachgelagert ist. Dadurch werden Chalkogenidliganden ausgetauscht und As-As-Bindungen nukleophil gespalten. Im Ammoniakat $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{As}_4\text{S}_6 \cdot 3.5\text{NH}_3$ ist es erstmals gelungen, eine Thioarsenatspezies aus solch einem Gleichgewicht abzufangen, deren Herkunft vom As_4S_4 noch deutlich erkennbar ist. Hier ist eine der beiden As-As-Bindungen durch die Addition zweier Sulfidliganden gespalten worden. Die bisher in der Literatur bekannten Darstellungswege des $\text{As}_4\text{S}_6^{2-}$ gehen alle von einer Disproportionierung des As_4S_4 in basischem Milieu unter Anwesenheit von Aminen aus. Somit ist die Spaltung der As-As-Bindung(en) im Realgarmolekül anscheinend nicht der Elektridlösung anzulasten, sondern eher dem nukleophilen Angriff anionischer Thioarsenatspezies, welche aus der reduktiven Spaltung der As-S-Bindungen durch die solvatisierten Elektronen entstehen.

Entscheidend für die Produktbildung ist dabei die Stöchiometrie des ersten Schrittes. Das Verhältnis zwischen metallischen Reduktionsäquivalenten und Arsensulfid bestimmt, ob As-As-Bindungen in den erzeugten Thioarsenaten intakt bleiben oder nicht (Abb. 66). So konnten die in dieser Arbeit vorgestellten clusterförmigen Thioarsenate in den Verbindungen $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{As}_4\text{S}_6 \cdot 3.5\text{NH}_3$ und $[\text{Rb}(\text{crypt-222})]\text{As}_7\text{S}_4 \cdot 0.5\text{NH}_3$, die einen merklichen Anteil an homoatomaren As-As-Bindungen innerhalb des Käfiganions aufweisen, durch einen Unterschuss an Alkalimetall in flüssigem

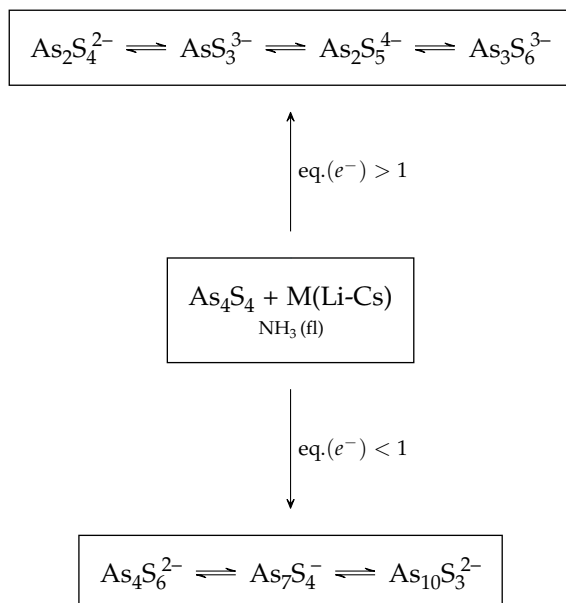


Abb. 66: Einfluss der Stöchiometrie bei der Reduktion von Realgar.

Ammoniak erhalten werden. Das nachgelagerte Gleichgewicht unter den verschiedenen Thioarsenatanionen ist von verschiedenen Parametern abhängig, wie von der Temperatur, vom pH-Wert, den Spezieskonzentrationen, der Art der Gegenionen und der Koordination des Lösungsmittels. Ebenso ist die Rolle der Kristallisation der einzelnen Verbindungen schlussendlich nicht zu klären. In diesem Zusammenhang ist die Bildung des in dieser Arbeit beschriebenen käfigförmigen Chalkogenidoarsenates As_7S_4^- besonders interessant. Die anfänglich gebildeten Fragmente müssen dort unter Neuknüpfung von As-As-Bindungen reagiert haben.

Ganz im Gegensatz zu den eben geschilderten Befunden der Thioarsenate ist unter den Selenido- und Telluridoderivaten bisher keine Präferenz bzgl. der Ausbildung homoatomarer Bindungen bei der Reduktion mit Metallidlösungen zu erkennen. Grund hierfür könnte die schwächere As-Se-Bindung im Vergleich zur As-S-Bindung sein.

Solvolyse & nucleophile Spaltung

Bis[(18-Krone-6)-diamminnatrium]-hexaselenido-diarsenat(III)-Ammoniakat (1/2), $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{As}_2\text{Se}_6 \cdot 2\text{NH}_3$

Darstellung & Kristallstrukturbestimmung

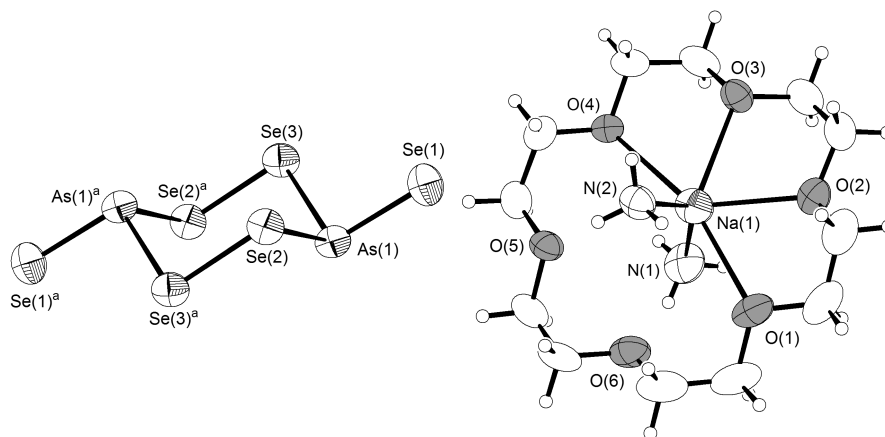
Die hier vorgestellte Verbindung $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{As}_2\text{Se}_6 \cdot 2\text{NH}_3$ kann durch reorganisierende Solvolyse von NaAsSe_2 mit 18-Krone-6 als Komplexierungsreagens in flüssigem Ammoniak erhalten werden. Hierfür werden zusammen mit 0.256 g (1.0 mmol, 1.0 eq.) NaAsSe_2 eine Menge von 0.264 g (1.0 mmol, 1.0 eq.) 18-Krone-6 in einem getrockneten Schlenkgefäß vorgelegt und anschließend ca. 20 mL flüssiges Ammoniak aufkondensiert. Die sofort entstehende kakaobraune Lösung, unter der ein ockerfarbener Niederschlag bestehen bleibt, wird bei -37°C gelagert. Nach 8 Monaten können an der Glaswand mandarinenfarbene Einkristalle isoliert und mittels eines Diffraktometers vermessen werden. Die erhaltenen kristallografischen Daten der Strukturanalyse sind in Tab. 21 zusammengestellt.

Die Indizierung der Reflexe gelingt problemlos mithilfe einer monoklinen Elementarzelle. Nach Analyse der systematischen Auslöschungsbedingungen kann die Struktur erfolgreich in der eindeutig identifizierbaren Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst und anisotrop verfeinert werden. Die H-Atomlagen an den Ammoniakliganden des von 18-Krone-6 chelatisierten Natriumkations werden mittels HFIX-Constraints verfeinert. Am Ammoniakmolekül N(3) können keine sinnvollen H-Atompositionen in der Differenzfourierkarte lokalisiert werden; aus diesem Grund werden sie in der Verfeinerung der Struktur nicht berücksichtigt.

Formel	$[\text{Na}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)_2(\text{NH}_3)_2]_2\text{As}_2\text{Se}_6 \cdot 2\text{NH}_3$		
M [g mol ⁻¹]	1300.41		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)		
a, b, c [Å]	10.161 92(11)	17.6064(2)	13.613 56(13)
α, β, γ [°]	90	90.8089(9)	90
V [Å ³]	2435.43(4)		
Z	2		
d_{calc} [g cm ⁻³]	1.773		
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm ⁻¹]	7.458		
$F(000)$	1280		
Kristallgröße [mm]	0.15 × 0.19 × 0.26		
Kristallfarbe	mandarin		
Diffraktometer	SuperNova (Atlas S2)		
T [K]	123.0(1)		
Röntgenquelle, λ [Å]	Cu-K α 1.541 84		
Abs.-Korr.	numerisch		
Transm. $T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.266 0.490		
θ -Bereich [°]	4.1–76.6		
Compl.	0.998		
hkl -Bereich	$-12 \leq h \leq 12$ $-21 \leq k \leq 22$ $-17 \leq l \leq 17$		
alle Refl., unabh. Refl., R_{int}	66 722	5102	0.063
beob. Refl. ($I \geq 2\sigma(I)$)	4943		
Refl., Param.	5102	237	
R_1, wR_2, S	0.0357	0.0946	1.08
$\rho_{\text{min}}, \rho_{\text{max}}$ [e Å ⁻³]	-0.67	1.57	

Tab. 21: Kristallografische Daten von $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{As}_2\text{Se}_6 \cdot 2\text{NH}_3$.

Abb. 67: Das $\text{As}_2\text{Se}_6^{2-}$ -Anion (links) und das chelatisierte Natriumkation (rechts). Ellipsoide sind mit 70 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetriecode: a) $2 - x, 1 - y, 2 - z$.



Strukturbeschreibung & Diskussion

Die Kristallstruktur von $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]\text{As}_2\text{Se}_6 \cdot 2\text{NH}_3$ besteht aus heteroatomaren Polyanionen $\text{As}_2\text{Se}_6^{2-}$ und durch 18-Krone-6 und Ammoniak komplexierten Natriumkationen. Dabei befinden sich die Hälfte der oben angegebenen Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Alle Atome liegen auf allgemeinen Lagen; der Schwerpunkt des Anions liegt auf der speziellen Lage 2c. Genaue Angaben zu allen relevanten Abständen und Winkel können dem Anhang entnommen werden.

Die Struktur des Natriumkomplexes ist vergleichbar mit bereits bekannten Ammoniakatstrukturen [52, 236], in denen durch 18-Krone-6 chelatisierte Natriumkationen enthalten sind. Da das Na^+ -Ion für die Kavität in 18-Krone-6 zu klein ist, werden entweder Komplexe mit verzerrtem Kronenether oder zusätzlichen Liganden am Natrium gebildet. Hier tritt letzterer Fall auf, wobei zusätzlich ein neuer Effekt beobachtet werden kann. Das Natriumkation sitzt nicht im Zentrum des Rings, sondern am Rand (Abb. 67). So werden nur die 4 Sauerstoffatome O(1), O(2), O(3), und O(4) des Kronenethers koordiniert, wobei bereits die Abstände Na(1)-O(1) und Na(1)-O(4) mit 2.701(3) Å bzw. 2.695(3) Å sehr lang sind und über der Summe aus Ionenradius von Na^+ (1.18 Å) [201] und Van-der-Waals-Radius von Sauerstoff (1.40 Å) [200] liegen. Die Abstände zu den Sauerstoffatomen O(5) und O(6) auf der gegenüberliegenden Seite betragen 3.132(3) Å und 3.244(3) Å. Durch die Koordination an die Ammoniakmoleküle N(1) und N(2) auf jeweils gegenüberliegenden Seiten ist das Natriumion nicht aus der Ringebenen des Kronenethers herausgerückt. Dadurch ergibt sich eine 6-fache Koordination am Na(1), die jedoch sehr stark von einer oktaedrischen Symmetrie abweicht. Alle relevanten Abstände der Koordinationsumgebung am Natriumkation sind in Tab. 22 zusammengefasst.

Der interessanteste Bestandteil der Struktur ist jedoch das Polyanion $\text{As}_2\text{Se}_6^{2-}$, welches in Abb. 67 dargestellt ist. Es enthält 2 Arsenatome, wobei jedes davon 1 terminales Selenatom trägt und über 2 Se_2 -Einheiten mit dem anderen verknüpft ist. So entsteht ein Sechsring in Sesselkonformation mit 2 exocyclischen Selenatomen an den Positionen 1 und 4 in *trans*-Stellung, der insgesamt 6 heteroatomare As-Se- und 2 homoatomare Se-Se-Bindungen enthält. Alternativ lässt sich das Anion auch durch 2 pyramidale AsSe_3 -Einheiten beschreiben, welche über 2 Se-Se-Bindungen miteinander verbun-

Na(1)-N(1)	2.395(4)
Na(1)-N(2)	2.389(3)
Na(1)-O(1)	2.701(3)
Na(1)-O(2)	2.457(3)
Na(1)-O(3)	2.492(3)
Na(1)-O(4)	2.695(3)

Tab. 22: Bindungslängen [Å] der Natriumkationenumgebung. Beschriftung laut Abb. 67.

As(1)-Se(1)	2.2888(5)
As(1)-Se(2)	2.4322(5)
As(1)-Se(3)	2.4218(5)
Se(2)-Se(3) ^a	2.3511(5)

Tab. 23: Bindungslängen [Å] des Anions $\text{As}_2\text{Se}_6^{2-}$. Beschriftung und Symmetrie laut Abb. 67

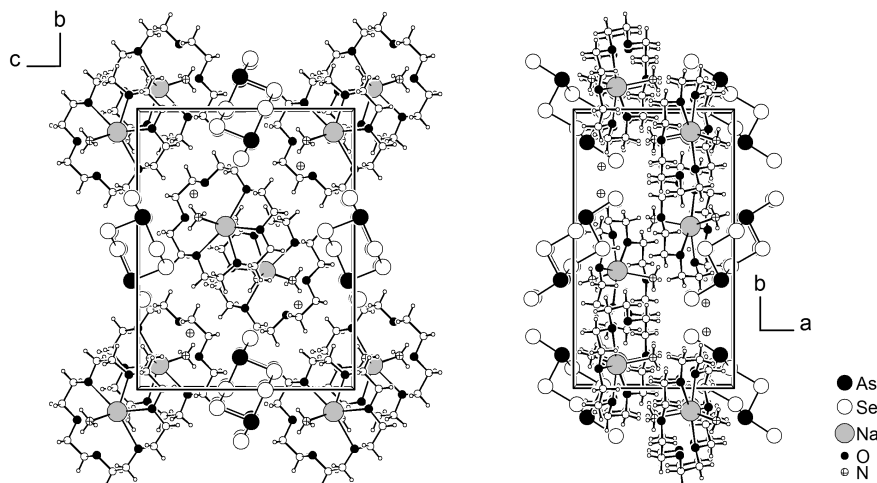


Abb. 68: Elementarzelle von $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{As}_2\text{Se}_6 \cdot 2 \text{NH}_3$ entlang der *a*- (links) und der *c*-Achse (rechts).

den sind. Aufgrund seiner Position in der Elementarzelle liegt das Anion auf einem Inversionszentrum. Außerdem besitzt es Pseudosymmetrie mit einer zweizähligen Achse durch die Mittelpunkte der Se-Se-Bindungen und einer Spiegelebene senkrecht dazu durch die beiden Arsen- und die exocyclischen Selenatome; mit PLATON berechnet sich die Abweichung von C_{2h} durch einen CSM-Wert von 0.2490 mit einem *rms* von 0.0499.

Die Bindungslängen im Anion sind in Tab. 23 zusammengefasst. Der gefundene Se-Se-Abstand stimmt mit dem für eine Se-Se-Einfachbindung (2.34 Å) berechneten Wert [200] gut überein. Auch die As-Se-Bindungen innerhalb des Rings sind nur etwas länger als die Summe der kovalenten Radien für eine As-Se-Einfachbindung (2.38 Å). Lediglich die terminalen As-Se-Abstände zu den exocyclischen Selenatomen sind im Vergleich dazu deutlich verkürzt; ein typischer Befund in der Strukturchemie der Chalkogenidoarsenate. Die Summe der Bindungswinkel am As(1) beträgt $297.44(2)^\circ$, was die pyramidale Umgebung deutlich macht und auf das freie Elektronenpaar an den As^{3+} hindeutet. Somit erfüllt die gefundene Bindungssituation im $\text{As}_2\text{Se}_6^{2-}$ -Anion die gängigen Valenzregeln. Insgesamt sind die hier gefundenen geometrischen Parameter des $\text{As}_2\text{Se}_6^{2-}$ -Anions vergleichbar mit den aus der Literatur bekannten Verbindungen [227, 233, 237–240]. Allen Verbindungen ist dabei gemein, dass sie große raumfordernde Kationen wie Ph_4P^+ , Et_4N^+ , $\text{Na}(\text{crypt-222})^+$, $\text{Cs}(18\text{-Krone-6})^+$ oder $\text{M}(\text{en})_3^{2+}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$) enthalten.

Zwischen Kationen und Anion bestehen keine direkten Kontakte, weshalb man hier von einem isolierten Polyanion sprechen kann. Die Analyse intermolekularer Wechselwirkungen ergibt nur kurze Abstände zwischen Wasserstoffatomen der Ammoniakliganden und Sauerstoffatomen der Kronenethermoleküle oder Selenatomen im Anion, die auf Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen sind. Dabei agiert jedoch kein exocyclisches Selenatom, sondern Se(2) innerhalb des Ringes als Akzeptor. Die Packung in der Elementarzelle ist in Abb. 68 dargestellt. Dabei dominiert die Coulombwechselwirkung als charakteristische anziehende Kraft im Ionenkristall. Die Ammoniakmoleküle N(3) füllen die Packungslücken zwischen den Anionen und großvolumigen Kationenkomplexen.

Hexanatrium-hexaselenido-digermanat(III)-Ammoniakat (1/12),
 $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6 \cdot 12 \text{NH}_3$

Darstellung & Kristallstrukturbestimmung

Die Verbindung $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6 \cdot 12 \text{NH}_3$ kann durch Solvolyse von Na_2GeSe_3 in flüssigem Ammoniak erhalten werden. Hierbei werden 1.053 g (2.96 mmol, 1.0 eq.) Na_2GeSe_3 und 0.5 g (1.9 mmol, 0.6 eq.) 18-Krone-6 in einem Schlenkgefäß vorgelegt und ca. 20 mL flüssiges NH_3 aufkondensiert. Da nach 3 Monaten Lagerung bei -37°C in der grüngelben Lösung augenscheinlich noch keine Kristalle gewachsen sind, wird das Schlenkgefäß ein halbes Jahr bei -76°C aufbewahrt. Danach können im ginstergelben feinpulverigen Bodensatz große prismatische Kristalle isoliert und röntgenografisch vermessen werden. Die erhaltenen Daten sind in Tab. 24 zusammengestellt.

Nach der Reflexindizierung mit einer monoklinen Zelle deuten die Auslöschungsbedingungen eindeutig auf die Raumgruppe $P2_1/c$ hin, in der die Struktur mit Direkten Methoden gelöst und verfeinert werden kann. Die H-Atomlagen sind aufgrund der starken Absorption des großen Kristalls nur schwer zu ermitteln und zu verfeinern. Deshalb finden für die Ammoniakmoleküle N(4) bis N(12) entsprechende HFIX-Constraints Anwendung. Die Wasserstoffatome der μ_3 -verbrückenden NH_3 -Moleküle zwischen Na(1) und Na(2) werden durch einen HFIX-Befehl über ein auf dem Schwerpunkt zwischen Na(1)-Na(2) sitzendes temporäres Dummyatom konstruiert. Die Verfeinerung erfolgt unter Zuhilfenahme von SADI- und DANG-Constraints, wobei der Auslenkungsparameter auf den Faktor 1.2 des bindenden N-Atoms fixiert bleibt.

Formel	Na ₆ Ge ₂ Se ₆ · 12 NH ₃		
M [g mol ⁻¹]	955.24		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)		
a, b, c [Å]	11.5145(3)	13.8883(3)	19.0955(5)
α, β, γ [°]	90	95.982(2)	90
V [Å ³]	3037.06(13)		
Z	4		
d _{calc} [g cm ⁻³]	2.102		
μ(Mo-K _α) [mm ⁻¹]	9.268		
F(000)	1816		
Kristallgröße [mm]	0.11×0.17×0.43		
Kristallfarbe	champagnerfarben		
Diffraktometer	SuperMova (Eos)		
T [K]	125.0(1)		
Röntgenquelle, λ [Å]	Mo-K _α	0.710 73	
Abs.-Korr.	numerisch		
Transm. T _{min} , T _{max}	0.074	0.452	
θ-Bereich [°]	3.1–28.7		
Compl.	0.993		
hkl-Bereich	-15 ≤ h ≤ 15	-18 ≤ k ≤ 18	-25 ≤ l ≤ 25
alle Refl., unabh. Refl., R _{int}	24 816	7828	0.038
beob. Refl. (I ≥ 2σ(I))	6737		
Refl., Param.	7828	271	
R ₁ , wR ₂ , S	0.0458	0.1191	1.08
ρ _{min} , ρ _{max} [e Å ⁻³]	-1.05	3.17	

Tab. 24: Kristallografische Daten von $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6 \cdot 12 \text{NH}_3$.

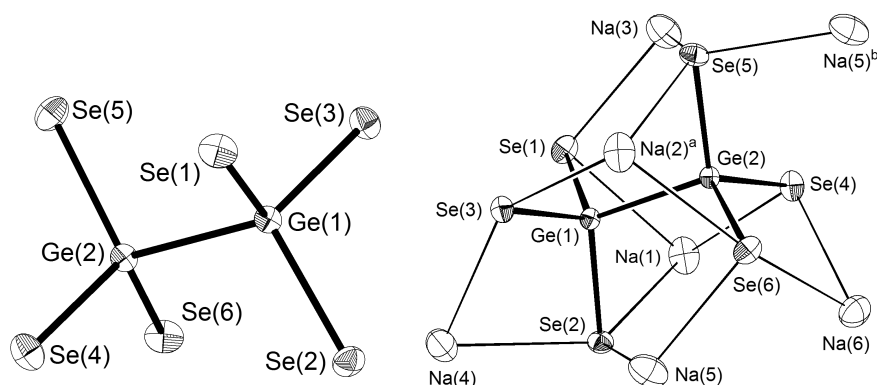


Abb. 69: Das $\text{Ge}_2\text{Se}_6^{6-}$ -Anion in der Kristallstruktur von $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6 \cdot 12 \text{NH}_3$. Ellipsoide sind mit 70 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetriecode: a) $x, 3/2 - y, -1/2 + z$; b) $-x, 1/2 + y, 1/2 - z$.

Strukturbeschreibung & Diskussion

Wesentliches Merkmal der Struktur ist das ethanförmige Hexaselenidodigermanat(III)-Anion, dessen Bindungslängen in Tab. 25 zusammengefasst sind. Es besteht aus einer Ge_2 -Hantel, die jeweils von 6 Selenatomen oktaedrisch koordiniert sind, sodass die Hantelachse parallel zu einer der nahezu dreizähligen Achsen des Oktaeders ausgerichtet ist. Die Germaniumatome sind tetraedrisch von einem Germanium- und 3 Selenatomen umgeben. Dadurch entsteht eine $\text{Ge}_2\text{Se}_6^{6-}$ -Einheit, welche 2 trigonale GeSe_3 -Pyramiden enthält, die über die Germaniumatome an den Pyramidenspitzen zu einer zweikernigen Einheit in gestaffelter Konformation verbunden sind. Der Ge-Ge-Abstand von $2.4612(7) \text{ \AA}$ liegt dabei nahe am Abstand in elementarem Ge (2.44 \AA) [200]. Die Ge-Se-Abstände liegen im Bereich von $2.3461(6) \text{ \AA}$ und $2.3785(6) \text{ \AA}$ und sind damit nur wenig kürzer als die Summe der kovalenten Einfachbindungsradien von Ge und Se nach PAULING (2.39 \AA) [200]. Die Bindungswinkel am Germanium schwanken zwischen $106.11(2)^\circ$ und $114.54(2)^\circ$ um den Tetraederwinkel. Der Diederwinkel zwischen Ge_2 -Hantel und den *gauche*-ständigen Selenatomen liegen zwischen $59.81(2)^\circ$ und $66.58(2)^\circ$. Daher weicht die $\text{Ge}_2\text{Se}_6^{6-}$ -Einheit etwas von der idealen gestaffelten Konformation mit Diederwinkeln von 60° ab.

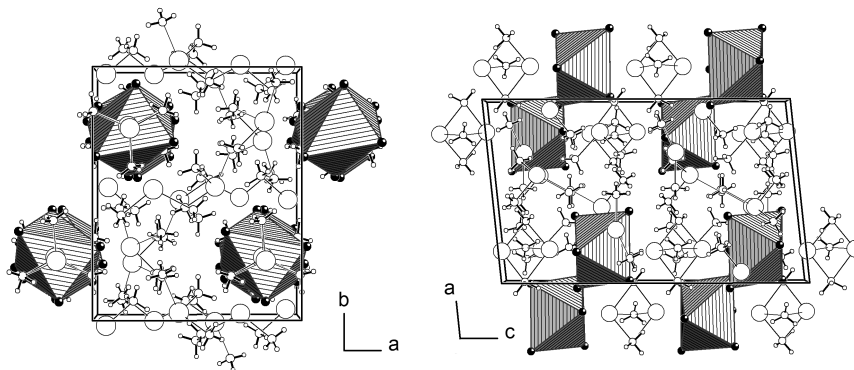
Die geometrischen Parameter des $\text{Ge}_2\text{Se}_6^{6-}$ -Anions lassen sich gut mit den bisher strukturell charakterisierten Selenidogermanaten(III) $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$ [116, 241], $\text{K}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$ [43] und $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$ [242] vergleichen. Es existieren außerdem weitere Verbindungen dieses Typs, wie $\text{A}_6\text{Si}_2\text{Te}_6$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$) [112–115], $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$ [105], $\text{A}_6\text{Ge}_2\text{E}_6$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$; $\text{E} = \text{S}, \text{Te}$) [43, 115, 243, 244] und $\text{A}_6\text{Sn}_2\text{E}_6$ ($\text{A} = \text{K} - \text{Cs}$; $\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$) [105, 243, 245, 246]. Trotz der unterschiedlichen Umgebung und Koordination durch harte und weiche Kationen im Kristall weisen alle bisher charakterisierten $\text{Ge}_2\text{Se}_6^{6-}$ -Anionen die energetisch günstigere, gestaffelte Konformation auf.

Das $\text{Ge}_2\text{Se}_6^{6-}$ -Anion ist von insgesamt 7 Natriumkationen umgeben. Dabei binden $\text{Na}(1)$ und $\text{Na}(2)^a$ μ_3 -artig, $\text{Na}(3)$, $\text{Na}(4)$, $\text{Na}(5)$ und $\text{Na}(6)$ μ_2 -artig sowie $\text{Na}(5)^b$ unverbrückend an die Selenatome des Anions. Die Koordinationsumgebungen sind in Abb. 71 dargestellt; die Abstände finden sich in Tab. 26. Von den 6 Natriumkationen der asymmetrischen Einheit besitzen je 2 die gleiche Koordinationszahl. $\text{Na}(1)$ und $\text{Na}(2)$ haben die Koordinationszahl 6, $\text{Na}(4)$ und $\text{Na}(6)$ koordinieren 5 Nachbaratome, $\text{Na}(5)$ und $\text{Na}(3)$ weisen die Koordinationszahl 4 auf.

Ge(1)-Se(1)	2.3604(6)
Ge(1)-Se(2)	2.3785(6)
Ge(1)-Se(3)	2.3481(6)
Ge(2)-Se(4)	2.3473(6)
Ge(2)-Se(5)	2.3629(6)
Ge(2)-Se(6)	2.3461(6)
Ge(1)-Ge(2)	2.4612(7)

Tab. 25: Bindungslängen [\AA] des Anions $\text{Ge}_2\text{Se}_6^{6-}$. Beschriftung laut Abb. 69

Abb. 70: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6 \cdot 12 \text{NH}_3$ entlang der $[001]$ - und $[010]$ -Richtung. Die Ge_2Se_6 -Einheiten sind als gestrichelte Oktaeder dargestellt; Wechselwirkungen sind wegen der Übersichtlichkeit nur für Na-N wiedergegeben.



²¹ Die 3 Liganden gleicher Art besetzen die Ecken einer Oktaederfläche.

Na(1)-N(1)	2.513(5)
Na(1)-N(2)	2.629(5)
Na(1)-N(3)	2.570(5)
Na(1)-Se(1)	3.082(2)
Na(1)-Se(2)	2.979(2)
Na(1)-Se(4)	2.917(2)
Na(2)-N(1)	2.691(5)
Na(2)-N(2)	2.563(5)
Na(2)-N(3)	2.500(5)
Na(2)-Se(3) ^a	2.976(2)
Na(2)-Se(5) ^a	2.991(2)
Na(2)-Se(6) ^a	3.045(2)
Na(3)-N(4)	2.484(5)
Na(3)-N(5)	2.428(5)
Na(3)-Se(1)	2.937(2)
Na(3)-Se(5)	2.902(2)
Na(4)-N(10)	2.497(5)
Na(4)-N(11)	2.258(6)
Na(4)-N(12)	2.476(5)
Na(4)-Se(2)	3.098(2)
Na(4)-Se(3)	3.038(2)
Na(5)-N(9)	2.358(5)
Na(5)-Se(2)	2.968(2)
Na(5)-Se(5) ^b	2.945(2)
Na(5)-Se(6)	2.870(2)
Na(6)-N(6)	2.467(5)
Na(6)-N(7)	2.440(5)
Na(6)-N(8)	2.430(4)
Na(6)-Se(4)	2.970(2)
Na(6)-Se(6)	3.093(2)

Tab. 26: Bindungslängen [Å] in den Umgebungen der Natriumkationen. Beschriftung und Symmetriecode laut Abb. 71.

Die Koordinationsumgebungen von Na(1) und Na(2) sind annähernd gleich. Beide binden das $\text{Ge}_2\text{Se}_6^{6-}$ -Anion in einer κ^3 -Koordination über die Ge-Ge-Bindung hinweg. Die restlichen Koordinationsstellen an den verzerrten Oktaedern besetzen Kristallammoniakmoleküle. Beide Kation-Anion-Komplexe bilden so das gleiche faciale Isomer.²¹ Die Verzerrung des oktaedrischen Koordinationspolyeders lässt sich anhand der Abweichung der Bindungswinkel von 90° bzw. 180° zeigen. Die Winkel bewegen sich im Bereich von $78.67(5)^\circ$ bis $102.06(6)^\circ$ bzw. $164.82(16)^\circ$ bis $174.97(14)^\circ$ für Na(1) sowie $78.68(5)^\circ$ bis $102.05(13)^\circ$ bzw. $167.29(16)^\circ$ bis $177.52(14)^\circ$ für Na(2). Bemerkenswert ist auch die μ_2 -Koordination der 3 Ammoniakmoleküle N(1), N(2) und N(3), welche die beiden Komplexe verbrückt. Dadurch sind die zwei Koordinationspolyeder von Na(1) und Na(2) über die gemeinsame Fläche N(1)-N(2)-N(3) miteinander verknüpft.

Ebenso besitzen Na(4) und Na(6) sehr ähnliche Koordinationssphären. Beide sind von 3 Molekülen Ammoniak und einem $\text{Ge}_2\text{Se}_6^{6-}$ -Anion umgeben, welches über 2 Selenatome der selben GeSe_3 -Einheit in κ^2 -Koordination gebunden ist. Der Koordinationspolyeder ist bei beiden Komplexen verzerrt quadratisch-pyramidal, wobei die Bindungswinkel der pyramidalen Grundfläche um mehr als 10° von den idealen 90° abweichen. Zur Unterscheidung zwischen einer quadratisch-pyramidalen und einer trigonal-bipyramidalen Struktur ist der τ -Wert vorgeschlagen worden [247], der als kontinuierliches geometrisches Maß Werte von 0 (ideale quadratische Pyramide) bis 1 (ideale trigonale Bipyramide) einnehmen kann.²² Für die Koordination am Na(4) berechnet sich $\tau = 0.111$ und für Na(6) $\tau = 0.135$. Die energetisch schwach begünstigte trigonale Bipyramide als Struktur der 5-fach koordinierten Natriumkation tritt hier nicht auf.

Die geringste Zahl an Liganden weisen Na(3) und Na(5) auf. Außer der Koordinationszahl 4 unterschieden sich die Umgebungen jedoch stark. Na(3) wird von 2 Molekülen Kristallammoniak und einem $\text{Ge}_2\text{Se}_6^{6-}$ -Anion in κ^2 -Koordination umgeben. Das Anion bindet dabei über 2 Selenatome der jeweils anderen GeSe_3 -Einheit, sodass ein Fünfring Na(3)-Se(1)-Ge(1)-Ge(2)-Se(5) entsteht. Auf gleiche Art und Weise bindet ein $\text{Ge}_2\text{Se}_6^{6-}$ -Anion in κ^2 -Koordination an das Natriumkation Na(5). Dieses weist aber noch einen Kation-Anion-Kontakt zu Se(5)^b auf. Die vierte Koordinationsstelle besetzt ein Molekül Kristallammoniak. Beide Natriumkationen sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Dabei bewegen sich die Winkel für Na(3) im Bereich von $93.15(15)^\circ$ bis $134.35(15)^\circ$ sowie von $92.26(7)^\circ$ bis $133.79(8)^\circ$ für Na(5); die Abweichung vom idealen Tetraederwinkel zeigt die Verzerrung an.

Zusätzlich bilden die Kristallammoniakmoleküle N–H···Se Wasserstoffbrückenbindungen mit den Selenatomen der Anionen als Akzeptor aus. Zusammen mit den direkten Kation-Anion-Wechselwirkungen und den Verknüpfung der so entstehenden Untereinheiten über verbrückende Ammoniakmoleküle entsteht ein dreidimensionales Netzwerk, welches die Kristallstruktur von $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6 \cdot 12\text{NH}_3$ aufbaut (Abb. 70). Dabei bilden die Ge_2Se_6 -Einheiten durch die verbrückende Koordination am Na(1) und Na(2) lineare Ketten parallel zur *c*-Gleitspiegelebene. Die Natriumkationen, deren restliche Koordinationsumgebung durch Ammoniak abgesättigt ist, füllen den Raum zwischen den Ketten.

²² In einem 5-fach koordinierten Komplex weist eine ideal quadratisch-pyramidale Struktur gleiche basale Winkel auf $\alpha = \beta = 180^\circ$ (β ist der größere basale Winkel). Für eine ideale trigonal-bipyramidale Struktur wird $\alpha = 120^\circ$. Der definierte Parameter $\tau = (\beta - \alpha)/60^\circ$ kann als Maß für die Trigonalität einer 5-fach koordinierten Struktur herangezogen werden.

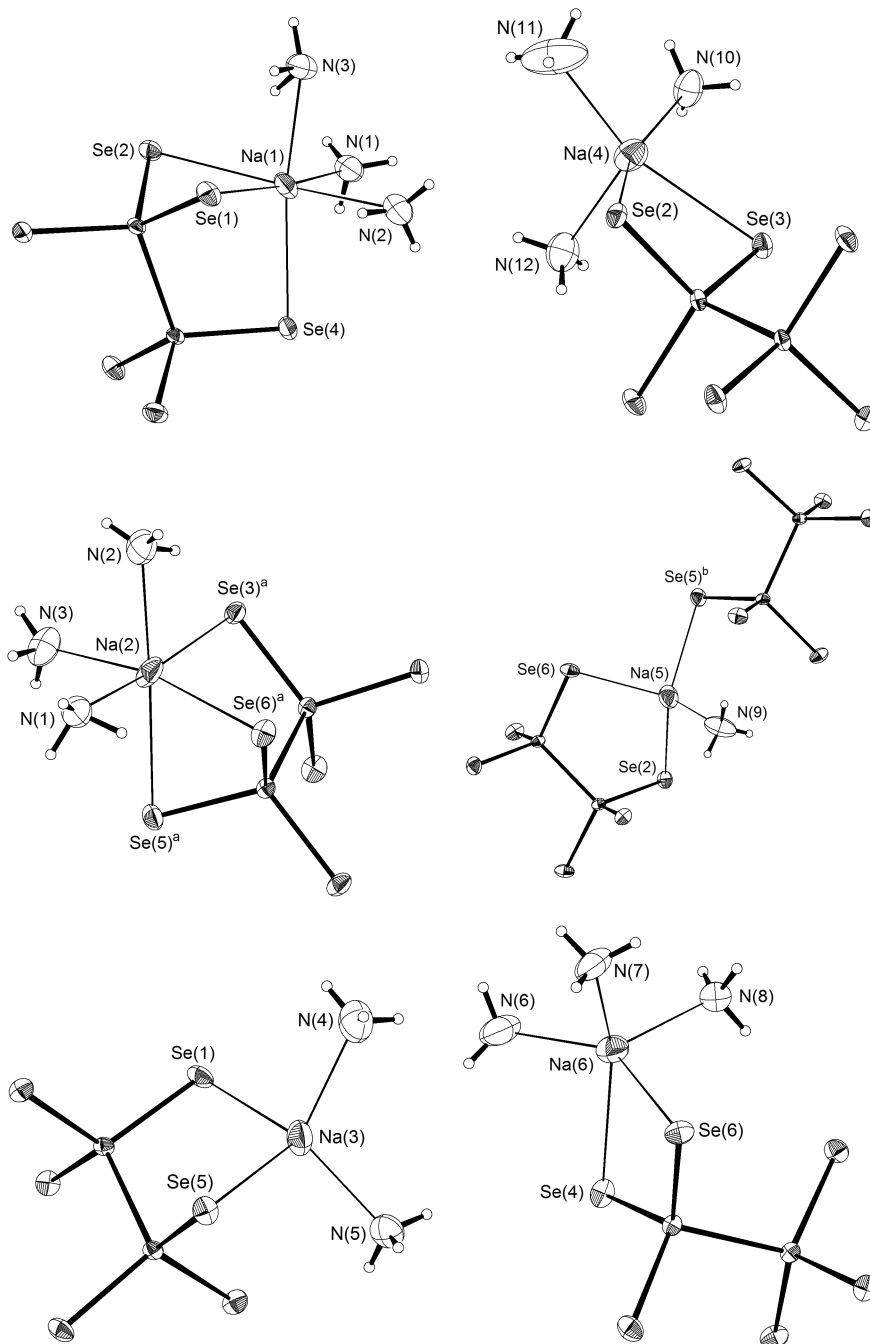


Abb. 71: Kationenkoordination in $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6 \cdot 12\text{NH}_3$. Ellipsoide sind mit 70 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Atomabstände können Tab. 26 entnommen werden. Symmetriecode: a) $x, 3/2 - y, 1/2 + z$; b) $-x, -1/2 + y, 1/2 - z$.

Tetraammonium-decathiotetrasilicat-Ammoniakat (1/20),
 $(\text{NH}_4)_4\text{Si}_4\text{S}_{10} \cdot 20\text{NH}_3$

Darstellung & Kristallstrukturbestimmung

Die Verbindung $(\text{NH}_4)_4\text{Si}_4\text{S}_{10} \cdot 20\text{NH}_3$ kann durch einfache Solvolyse von SiS_2 in flüssigem Ammoniak erhalten werden. Hierzu werden 1.00 g (10.8 mmol) SiS_2 in einem Schlenkgefäß vorgelegt und ca. 20 mL flüssiges NH_3 aufkonzentriert. Nach 3 Monaten Lagerung bei -36°C wird der Ansatz zur besseren Kristallkeimbildung weitere 2 Monate bei -76°C aufbewahrt. Anschließend können im feinpulverigen Bodensatz rote Kristalle in Form von rhombisch prismatischen Nadeln isoliert und röntgenografisch vermessen werden. Die erhaltenen Daten der Kristallstrukturanalyse sind in Tab. 27 zusammengestellt.

Nach der Indizierung der erhaltenen Reflexe mit einer monoklinen Zelle deuten die Auslöschungsbedingungen eindeutig auf die Raumgruppe $P2_1/c$ hin, in der die Struktur mit SUPERFLIP gelöst und anschließend mit SHELXL verfeinert werden kann. Alle Schweratome werden anisotrop verfeinert. Die H-Atomlagen werden anhand einer Differenzfourieranalyse ermittelt und bei der Verfeinerung wie folgt berücksichtigt. An den 4 Ammoniumionen N(1), N(2), N(3) und N(4) muss die tetraedrische Grundgestalt mittels SADI- und DANG-Restraints fixiert werden. Bei den restlichen Kristallammoniakmolekülen werden die SADI-Restraints durch DFIX ersetzt, um die pyramidale Anordnung der NH_3 -Moleküle bei der Verfeinerung zu erhalten. Die Auslenkungsparameter aller Stickstoffspezies werden auf den Faktor 1.2 des bindenden N-Atoms fixiert.

Formel	$(\text{NH}_4)_4\text{Si}_4\text{S}_{10} \cdot 20\text{NH}_3$		
M [g mol ⁻¹]	845.81		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)		
a, b, c [Å]	12.096 57(16)	21.9290(2)	18.1381(2)
α, β, γ [°]	90	109.1449(15)	90
V [Å ³]	4545.31(10)		
Z	4		
d_{calc} [g cm ⁻³]	1.236		
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm ⁻¹]	5.789		
$F(000)$	1840		
Kristallgröße [mm]	0.11 × 0.18 × 0.47		
Kristallfarbe	hummerrot		
Diffraktometer	Gemini R Ultra (Ruby)		
T [K]	123.0(1)		
Röntgenquelle, λ [Å]	Cu-K α 1.541 84		
Abs.-Korr.	numerisch		
Transm. $T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.178 0.572		
θ -Bereich [°]	3.9–66.6		
Compl.	0.986		
hkl -Bereich	$-14 \leq h \leq 14$ $-17 \leq k \leq 25$ $-21 \leq l \leq 19$		
alle Refl., unabh. Refl., R_{int}	24 504	7927	0.036
beob. Refl. ($I \geq 2\sigma(I)$)	6791		
Refl., Param.	7927	571	
R_1, wR_2, S	0.0377	0.1056	1.04
$\rho_{\text{min}}, \rho_{\text{max}}$ [e Å ⁻³]	-0.43	0.52	

Tab. 27: Kristallografische Daten von $(\text{NH}_4)_4\text{Si}_4\text{S}_{10} \cdot 20\text{NH}_3$.

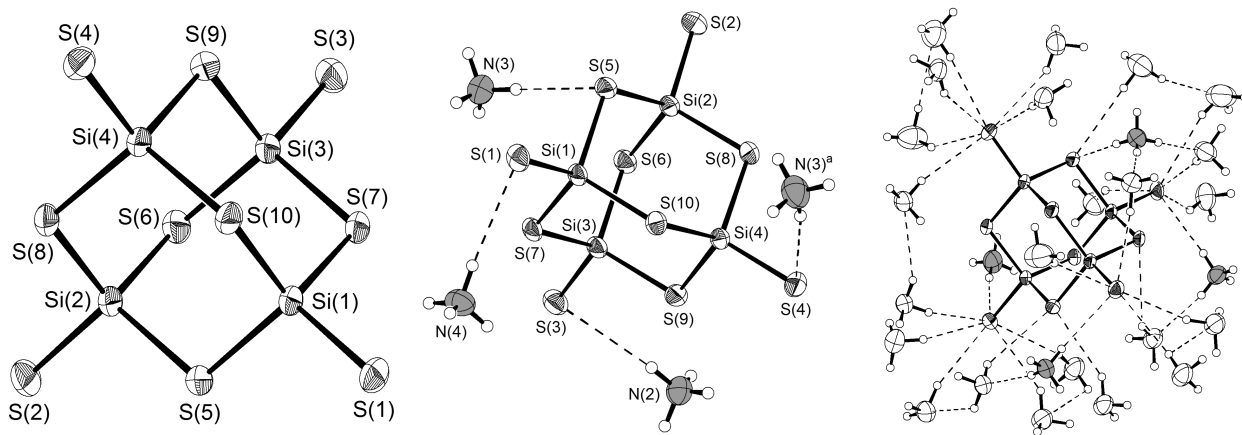


Abb. 72: Struktur des supertetraedrischen Anions $\text{Si}_4\text{S}_{10}^{4-}$ und seine Umgebung in der Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_4\text{Si}_4\text{S}_{10} \cdot 20 \text{NH}_3$. Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt eingezeichnet. Ellipsoide sind mit 70 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetriecode: a) $x, 3/2 - y, 1/2 + z$.

Strukturbeschreibung & Diskussion

Die erhaltene Verbindung $(\text{NH}_4)_4\text{Si}_4\text{S}_{10} \cdot 20 \text{NH}_3$ enthält das $\text{Si}_4\text{S}_{10}^{4-}$ -Anion, welches supertetraedrische Gestalt aufweist. Die Si-S-Abstände sind in Tab. 28 zusammengefasst. Als Gegenionen treten 4 Ammoniumionen auf, die zusammen mit den 20 Molekülen Kristallammoniak und der Anionen ein verzweigtes Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Die Abstände und Winkel zwischen Protonendonoren und -akzeptoren finden sich im Anhang.

Das charakteristische Strukturmerkmal des neuartigen Ammoniumthiosilicates sind negativ geladene adamantan-analoge $\text{Si}_4\text{S}_{10}^{4-}$ -Einheiten (Abb. 72). Die Struktur lässt sich aus der des Tetraeders ableiten: Die 4 Siliciumatome bilden einen Tetraeder, 6 verbrückende Schwefelatome befinden sich an den Ecken eines Oktaeders, dessen 3-zählige Achsen mit denen des Tetraeders koinzidieren. Die restlichen 4 Schwefelatome sind terminal an die Siliciumatome gebunden, sodass sie auf den Ecken eines Tetraeders liegen, welcher die gleiche Orientierung hat wie der ursprüngliche Tetraeder aus Siliciumatomen. So entsteht ein Si_4S_{10} -Supertetraeder, der aus 4 SiS_4 -Tetraedern durch Verknüpfung über 3 gemeinsame Ecken aufgebaut ist. Solche Spezies sind bisher nur aus Alkalichalkogenidosilicaten bekannt [41, 44, 120–122]. Die strukturellen Parameter des $\text{Si}_4\text{S}_{10}^{4-}$ -Anions sind mit den bisher bekannten Literaturdaten vergleichbar.

Die Si-S-Bindungen liegen im Bereich von 2.0299(8) Å bis 2.1637(8) Å, wobei die kürzesten Bindungen mit 2.0299(8) Å, 2.0423(8) Å, 2.0443(7) Å und 2.0453(8) Å zwischen den Silicium- und den terminalen Schwefelatomen auftreten. Die Bindungen zu den verbrückenden Schwefelatomen sind länger. Der mittlere Si-S-Abstand beträgt demnach 2.1252(8) Å und liegt zwischen den nach PAULING berechneten Werten für eine Si-S-Einfach- (2.21 Å) und -Doppelbindung (2.01 Å). Die Länge der Si-S-Abstände in der Ausgangsverbindung SiS_2 sind mit 2.133(1) Å deutlich länger [15]. Hierbei handelt es sich aber um verbrückende Schwefelatome von kantenverknüpften SiS_4 -Tetraedern. Zusätzlich fällt auf, dass die Bindung zwischen Si(2) und S(2) neben den anderen terminalen Abständen, die in etwa gleich lang sind, nochmals kürzer ist. Die Erklärung dafür zeigt sich, wenn man die Koordinationssphäre der Schwefelatome genauer betrachtet (Abb. 72).

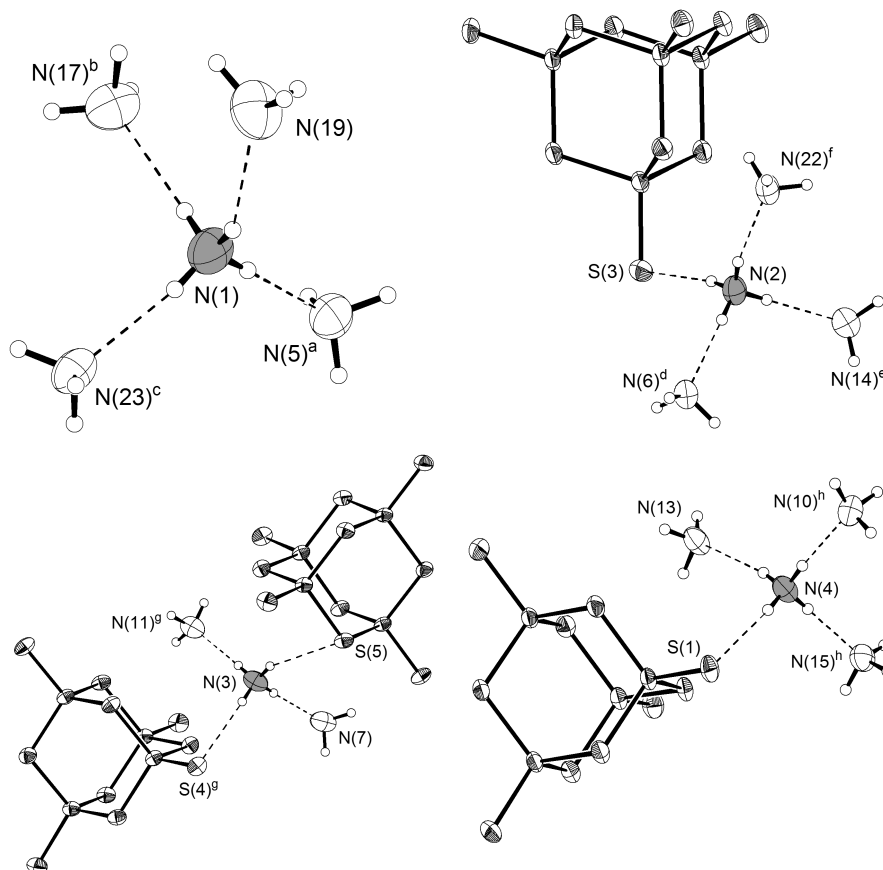
Si(1)-S(5)	2.1549(8)
Si(1)-S(7)	2.1543(7)
Si(1)-S(10)	2.1543(7)
Si(2)-S(5)	2.1637(8)
Si(2)-S(6)	2.1564(7)
Si(2)-S(8)	2.1504(7)
Si(3)-S(6)	2.1507(8)
Si(3)-S(7)	2.1522(8)
Si(3)-S(9)	2.1542(7)
Si(4)-S(8)	2.1472(8)
Si(4)-S(9)	2.1517(7)
Si(4)-S(10)	2.1509(7)
Si(1)-S(1)	2.0423(8)
Si(2)-S(2)	2.0299(8)
Si(3)-S(3)	2.0453(8)
Si(4)-S(4)	2.0443(7)

Tab. 28: Bindungslängen [Å] des Anions $\text{Si}_4\text{S}_{10}^{4-}$. Beschriftung laut Abb. 72

Abb. 73: Koordination der Ammoniumionen N(1), N(2), N(3), N(4) in $(\text{NH}_4)_4\text{Si}_4\text{S}_{10} \cdot 20\text{NH}_3$. Ellipsoide sind mit 70 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Symmetriecode:

- a) $-x, -1/2 + y, 1/2 - z$;
- b) $1 - x, 1 - y, 1 - z$;
- c) $1 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$;
- d) $1 - x, 2 - y, 1 - z$;
- e) $-x, 1/2 + y, 1/2 - z$;
- f) $-x, 2 - y, 1 - z$;
- g) $x, 3/2 - y, -1/2 + z$;
- h) $1 + x, y, z$.



Während S(1), S(3) und S(4) in je 5 oder 6 Wasserstoffbrückenbindungen als Akzeptoren involviert sind, weist S(2) ebenfalls 6 Wechselwirkungen mit Protonendonoren auf. Der entscheidende Unterschied besteht vielmehr in der Art der Donoren. Die Wasserstoffbrückendonoren zu S(1), S(3) und S(4) sind entweder Ammoniumionen oder Kristallammoniak. Die starken Wechselwirkungen zwischen Ammoniumionen und Sulfidliganden ermöglichen durch partiellen Ladungsübertrag eine bessere Stabilisierung der negativen Ladung am Anion, welche v. a. an den Schwefelatomen lokalisiert ist. Im Vergleich dazu stellen die Wasserstoffbrückenbindungen zu S(2) weniger starke Wechselwirkungen dar, da nur Ammoniakmoleküle als Donoren auftreten. Dies führt zu einer höheren Ladungsdichte am S(2), welche sich in der verkürzten Bindung widerspiegelt. Die Si-S-Winkel von $108.07(3)^\circ$ bis $110.83(3)^\circ$ zeigen an, dass die ideale tetraedrische Koordination der Siliciumatome leicht verzerrt ist. Aufgrund der allgemeinen Lage besitzt das Anion keine kristallografischen Symmetrieelemente; mit PLATON berechnet sich aber eine molekulare Symmetrie für die Punktgruppe T_d mit einem CSM-Wert von 0.0465 bei einem *rms* von 0.0216.

Die Ammoniumionen haben aufgrund der tetraedrischen Anordnung ihrer Protonen eine ebenfalls tetraedrische Koordinationsumgebung. Als Akzeptoren können entweder Sulfidliganden des $\text{Si}_4\text{S}_{10}^{4-}$ -Anions oder Kristallammoniakmoleküle auftreten. Das Ammoniumion ist jedoch immer von 4 Akzeptoren umgeben, wobei die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen für die tetraedrische Koordination verantwortlich ist. Sie orientieren sich an den Protonen der 4 Ammoniumionen (N(1), N(2), N(3) und N(4)), deren

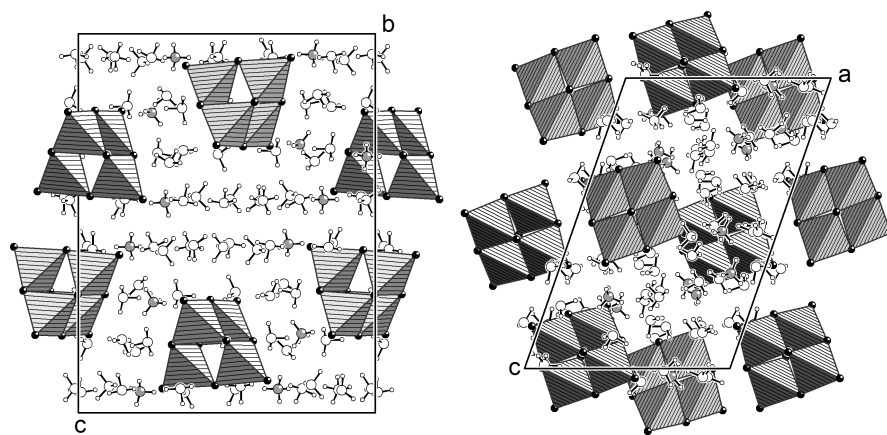


Abb. 74: Projektion der Struktur von $(\text{NH}_4)_4\text{Si}_4\text{S}_{10} \cdot 20 \text{NH}_3$ entlang der $[001]$ - und $[010]$ -Richtung. Die Si_4S_{10} -Einheiten sind als gestrichelte Tetraeder dargestellt, die ammoniumionen sind grau eingefärbt; Wechselwirkungen sind wegen der Übersichtlichkeit weggelassen.

N-H-Abstände im Bereich von $0.83(2) \text{ \AA}$ bis $0.84(2) \text{ \AA}$ und deren H-N-H-Winkel im Bereich von $105(2)^\circ$ bis $112(2)^\circ$ durch DFIX-, DANG- und SADI-Restraints bei der Verfeinerung berücksichtigt worden sind. Ein Vergleich mit den Abständen und Winkeln in den Strukturen der bereits bekannten Ammoniakate $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$, $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_3 \cdot 8 \text{NH}_3$, $(\text{NH}_4)(\text{NH}_3)_3\text{Cl}$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{SiS}_3(\text{NH}_3)] \cdot 2 \text{NH}_3$, die am Arbeitskreis eingehend untersucht worden sind, zeigt ähnliche Werte, was für die Richtigkeit der Wasserstoffatomlagen spricht. Als Kriterien für die Identifizierung von Wasserstoffbrückenbindungen anhand struktureller Parameter werden Proton-Akzeptorabstände bis zur Summe der Van-der-Waals-Radien des Wasserstoff- und Akzeptor-Atoms (für $\text{N} \cdots \text{H}$ 2.75 \AA und für $\text{S} \cdots \text{H}$ 3.00 \AA [11]) sowie D-H \cdots A-Winkel von 120° bis 180° berücksichtigt.

In Abb. 73 sind die koordinativen Umgebungen der Ammoniumionen N(1), N(2), N(3) und N(4) dargestellt, welche in der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_4\text{Si}_4\text{S}_{10} \cdot 20 \text{NH}_3$ zu finden sind. Das Ammoniumion N(1) bildet vier deutliche Wasserstoffbrückenbindungen aus. Dabei dienen die Ammoniakmoleküle N(5), N(17), N(19) und N(23) als Akzeptoren, sodass das Ammoniumion N(1) von insgesamt 4 Ammoniakmolekülen umgeben ist. Auch die beiden Ammoniumionen N(2) und N(4) sind an insgesamt vier Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. In ihren Umgebungen treten 3 Ammoniakmoleküle N(6), N(14) und N(22) bzw. N(10), N(13) und N(15) sowie ein Sulfidligand S(3) bzw. S(1) als Protonenakzeptoren auf. Das verbleibende Ammoniumion N(3) ist ebenfalls in 4 Wasserstoffbrückenbindungen involviert. Seine Koordination unterscheidet sich aber von den bisher beschriebenen. Als Akzeptoren treten hier 2 NH_3 -Moleküle N(7) und N(11) auf, während die verbleibenden Protonen des NH_4^+ -Ions jeweils eine Wasserstoffbrücke mit den beiden Akzeptoren S(4) und S(5) zweier Anionen bilden. Die Koordinationssphären der 4 Ammoniumionen zeigen demnach erwartungsgemäß einen deutlichen Trend zur Koordinationszahl 4.

Betrachtet man die Ammonium-Ammoniak-Komplexe, die durch die Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden, als strukturelle Untereinheiten, so lassen sich in $(\text{NH}_4)_4\text{Si}_4\text{S}_{10} \cdot 20 \text{NH}_3$ drei verschiedene solcher Komplexe erkennen. Während die Ammoniumionen N(2) und N(3) durch ihre erste Koordinationsumgebung das Ammoniak-Proton-Komplexkation $[\text{NH}_4(\text{NH}_3)_3]^+$ bilden, liegt das Ammoniumion N(1) in einem Komplexkation $[\text{NH}_4(\text{NH}_3)_4]^+$ vor. Das Ammoniumion N(3) tritt als $[(\text{NH}_4)(\text{NH}_3)_2]^+$

auf, und wirkt als verbrückende Baueinheit. Alle 3 Komplekkationen sind typisch für Ammonium-Ammoniakate, die aus der Synthese in flüssigem Ammoniak erhalten werden können, und wurden bereits eingehend untersucht [204–206, sowie darin zitierte Referenzen]. Berücksichtigt man alle erwähnten Wasserstoffbrückenbindungen, so ergibt sich ein komplexes dreidimensionales Netzwerk an attraktiven Wechselwirkungen, die den Kristall zusammenhalten (Abb. 74). Damit resultiert die Stabilität der Kristallstruktur mitnichten alleine aus der Coulomb-Anziehung zwischen Kationen und Anionen. Die Fähigkeit des Lösungsmittels Ammoniak zur Ausbildung starker Wasserstoffbrückenbindungen beeinflusst das Kristallwachstum erheblich.

Zusammenfassende Diskussion

In den vergangenen Jahren konnten am Arbeitskreis bereits umfangreiche Erfahrungen mit der Chemie der Selenido- und Telluridometallate des Zinns und des Germaniums in flüssigem Ammoniak gesammelt werden. Während zunächst der Fokus auf der Umsetzung von binären Chalkogeniden mit Alkalimetalllösungen lag, rückte später die Solvation von ternären Phasen und deren Ammonolyseprodukte in den Vordergrund. Dabei zeigte sich, dass die Solvatationsenergie des Ammoniaks ausreicht, um die Metall-Chalkogen-Bindungen zu spalten und eine Reorganisation der anionischen Struktur zu induzieren. Die *in situ* gebildeten großen Kationenamminkomplexe stabilisieren dabei die gebildeten Anionenspezies.

So konnte z. B. durch Solvation der ternären Phase $\text{Na}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ das Ammoniakat $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Na}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}] \cdot \text{NH}_3$ erhalten und strukturell charakterisiert werden [147]. Dabei entstehen aus den ${}^\infty[\text{Sn}_2\text{Se}_5^{2-}]$ -Schichten des Eduktes durch Bruch und Neubildung von Sn-Se-Bindungen isolierte adamantan-förmige $\text{Sn}_4\text{Se}_{10}^{4-}$ -Anionen. Aus einer entsprechenden Umsetzung des Edukts mit Li in flüssigem Ammoniak wurde dagegen die Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Sn}_2\text{Se}_6]$ isoliert [147]. Außerdem gelang es, das sonst nur durch Solvothermalsynthese erhaltene $\text{Ge}_2\text{Se}_7^{4-}$ [248] aus der Solvation von $\text{Rb}_4\text{Ge}_4\text{Se}_{10}$ in flüssigem Ammoniak zu erhalten [148]. In der vorliegenden Arbeit konnte ebenfalls durch Ammonolyse von Na_2GeSe_3 das Ammoniakat $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6 \cdot 12 \text{NH}_3$ isoliert werden, welches das ethanförmige $\text{Ge}_2\text{Se}_6^{6-}$ -Anion enthält. Dabei ist es gelungen, dieses hochgeladenen Anion, das bisher nur durch Hochtemperatursynthesen in Form ternärer Festkörperphasen erhalten werden konnte, erstmals aus einer Reaktion in Lösung zu kristallisieren.

Unter Zuhilfenahme des chelatisierenden 18-Krone-6 zur Komplexierung der Alkalimetallionen ist es in dieser Arbeit gelungen, die reorganisierende Solvolyse in flüssigem Ammoniak auch in der Chemie der Selenidoarsenate am Beispiel des $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{As}_2\text{Se}_6 \cdot 2 \text{NH}_3$ erfolgreich zu beobachten. Bisher erfolgreiche Präparationen der $\text{As}_2\text{Se}_6^{2-}$ -Anionen gingen entweder von dem durch direkte Reduktion der binären Arsenselenide mit Alkalimetallen erzeugten Produktgemisch oder von der Umsetzung ersterer mit Alkalimetallseleniden in geeigneten Lösungsmitteln aus. Auf Grund der in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen muss davon ausgegangen werden, dass selbst in flüssigem Ammoniak unter Normaldruck, d. h. ohne solvothermale Bedingungen, das Lösungsmittel genug basischen Charakter besitzt, um eine Spaltung der As-Se-Bindungen des eingesetzten polymeren ${}^\infty[\text{AsSe}_3^{2-}]$ -Anions durchzuführen.

Im Rahmen vorausgehender Untersuchungen gelang es außerdem das erste Thiosilicat-Derivat $(\text{NH}_4)_2[\text{SiS}_3(\text{NH}_3)] \cdot 2\text{NH}_3$ aus Lösung zu isolieren [249]. Dabei kann die Rolle des NH_3 als Lewis-basischer Reaktionspartner zur Spaltung der polymeren $^1[\text{SiS}_2]$ -Ketten direkt durch die Charakterisierung des $[\text{SiS}_3(\text{NH}_3)]^{2-}$ -Anions beobachtet werden. Auch aus der analogen Chemie in wässriger Lösung sind Beispiele für eine Reaktionsbeteiligung des Lösungsmittels bekannt [250, 251]. In dieser Arbeit ist es nun gelungen das erste echte Thiosilicat $(\text{NH}_4)_4\text{Si}_4\text{S}_{10} \cdot 20\text{NH}_3$ aus einer Lösungsreaktion zu erhalten. Dabei ist der gleiche Reaktionsansatz verwendet worden, der auch schon zum ersten Derivat geführt hat. Entgegen der These von BEHRENS und OSTERMEIER kann nun mit Fug und Recht behauptet werden, dass bei der Ammonolyse von SiS_2 in flüssigem Ammoniak durchaus Thiosilicate erhalten und bei tiefen Temperaturen strukturell charakterisiert werden können.

Ähnlich wie bei der Reduktion binärer Chalkogenide kann auch der genaue Ablauf einer reorganisierender Solvolyse in flüssigem Ammoniak nicht anhand von Reaktionsgleichungen verdeutlicht werden. Es bleibt lediglich festzuhalten, dass nicht nur nukleophile Angriffe von Lewis-Basen beteiligt sind, sondern auch Redox-Reaktionen ablaufen müssen. Ansonsten wäre weder die Bildung einer Ge-Ge-Bindung im $\text{Ge}_2\text{Se}_6^{6-}$ -Anion aus einer Germanat(IV)-Spezies oder die Neuknüpfung zweier Se-Se-Bindungen im $\text{As}_2\text{Se}_6^{2-}$ -Anion denkbar. Da die Nebenprodukte der jeweiligen Reaktionsansätze einer Untersuchung mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht unzersetzt zugänglich sind, können diese Fragen zu diesem Zeitpunkt nicht beantwortet werden.

Nebenprodukte

Cäsiumheptaphosphid, CsP_7

Unter den binären Alkalimetallphosphiden treten eine Vielzahl von Festkörperverbindungen auf, die alle in unterschiedlichsten Strukturtypen kristallisieren. Ebenso reichhaltig bilden die Phosphidteilstrukturen verschiedenste anionische Struktur motive aus. Dabei kommen sowohl isolierte molekulare Spezies als auch ein- oder dreidimensional ausgedehnte Phosphorstrukturen vor [191]. Neben M_3P ($\text{M} = \text{Li} - \text{K}$) [252–257] mit monoatomaren Phosphidanionen existiert eine große Menge an polyanionischen Verbindungen. Die prominentesten Vertreter darunter sind M_3P_7 ($\text{M} = \text{Li} - \text{Cs}$) [258–262] und M_3P_{11} ($\text{M} = \text{Na} - \text{Cs}$) [260, 261, 263–266], welche das wohl bekannte nortricyclan-artige Heptaphosphid bzw. das trishomocuban-förmige Undecaphosphid enthalten (Abb. 75). Das durch seine chemischen und elektronischen Strukturbesonderheiten eher ungewöhnliche *cyclo*-Hexaphosphidanion tritt in M_4P_6 ($\text{M} = \text{K} - \text{Cs}$) auf [267–270]. Des Weiteren werden polymere Strukturen gefunden, beispielsweise helikale Phosphorketten in MP ($\text{M} = \text{Li} - \text{K}$) [271–273] genauso wie lineare Ketten oder helikale Röhren in MP_7 ($\text{M} = \text{Li, Na und Rb, Cs}$) [274–277], MP_{11} ($\text{M} = \text{Rb, Cs}$) [275–277] und MP_{15} ($\text{M} = \text{Li} - \text{Cs}$) [275, 276, 278, 279]. LiP_5 ist das einzige Beispiel eines binären Alkalimetallphosphides mit einer dreidimensional ausgedehnten anionischen Substruktur [274].

Betrachtet man die Lösungsschemie von Phosphiden, so lassen sich doch erhebliche Unterschiede feststellen. Die in Lösung existenten Phosphidspezies sind nämlich nicht immer identisch mit den in Festkörperphasen auftretenden Zintl-Anionen. Während sich die Anionen P_7^{3-} [280–285] und P_{11}^{3-} [282, 286–290] sehr gut in geeigneten Lösungsmitteln wie Ethylendiamin, THF oder flüssigem Ammoniak lösen und auch in Form von Solvaten wieder isolieren lassen, sind Teilchen wie etwa das aromatische *cyclo*-Tetraphosphidanion P_4^{2-} (Abb. 75) ausschließlich durch Reaktionen in Lösung zugänglich [291–293]. Ebenso lassen sich höhere oligomere Phosphoranionen, deren Entstehung man entweder durch formale oxidative Kupplung von Hepta- bzw. Undecaphosphidanionen oder als Ausschnitt aus der Struktur des violetten Phosphors verstehen kann, nur in Form von Solvaten erhalten. Als Beispiele seien hier das Tetradecaphosphid P_{14}^{4-} [294, 295] und das Docosaphosphid P_{22}^{4-} [296] genannt, welche aus zwei P_7^- bzw. P_{11}^- -Einheiten zusammengesetzt sind. P_{16}^{2-} [297], P_{21}^{3-} [298] und P_{26}^{4-} [299] sind ebenfalls aus Solvatstrukturen bekannt. Obschon diese anionischen Strukturen komplexer aufgebaut sind, bilden sie dennoch isolierte molekulare Spezies aus und können deshalb nicht zu den polymeren Anionen gerechnet werden.

AN DIESER STELLE soll die Neubestimmung der Kristallstruktur von CsP_7 vorgestellt werden, über die bis dato nur unvollständig in der Literatur berichtet worden ist [276, 277]. Im Gegensatz zu bisher durchgeführten Präparationsversuchen ist die Verbindung in dieser Arbeit durch eine Reaktion in flüssigem Ammoniak synthetisiert worden. Dies stellt somit den ersten Fall für die Darstellung eines polymeren Polyphosphides mittels einer Lösungsmittelreaktion dar. Das einzig andere bekannte Beispiel eines polymeren Zintl-Anions aus Lösung ist das eindimensional ausgedehnte Ge_9^{2-} , das in Form eines Solvates aus Ethylendiamin kristallisiert [300, 301].

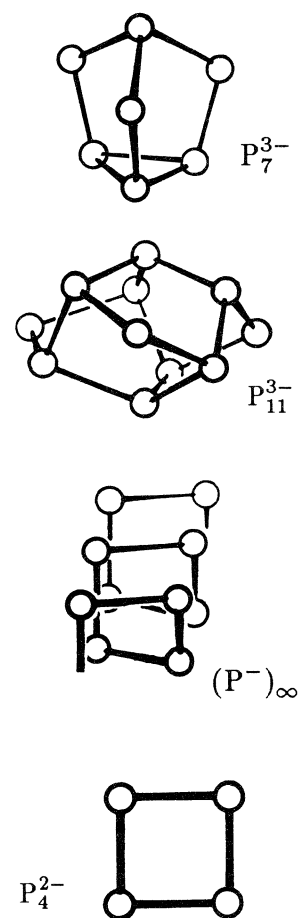


Abb. 75: Einige Beispiele für anionische Teilstrukturen in Polyphosphiden. Abb. adaptiert nach [11].

Darstellung & Kristallstrukturbestimmung

Die bereits bekannte Verbindung CsP_7 wird hier als Hauptreaktionsprodukt bei der Umsetzung von Cs_3P_{11} mit elementarem Tellur in flüssigem Ammoniak erhalten. Dabei werden 0.738 g (1.0 mmol, 1.0 eq.) Cs_3P_{11} und 0.064 g (0.5 mmol, 0.5 eq.) fein zerriebenes Te-Pulver jeweils in die beiden durch eine Glasfritte voneinander getrennten Seiten eines U-Rohrs vorgelegt. Anschließend werden ca. 20 mL trockener Ammoniak unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff aufkondensiert. Man lässt den Reaktionsansatz langsam eine Tag bei -76°C auftauen, wobei die rote Phosphidlösung langsam durch die Fritte auf die andere Seite diffundiert.

Nach Lagerung der tiefrot gefärbten Lösung für mehrere Wochen bei -38°C können blutrote quaderförmige Einkristalle direkt aus der Ammoniaklösung auf der Tellurseite des Schlenkgefäßes isoliert und zur röntgenografischen Messung auf dem Diffraktometer präpariert werden. Die erhaltenen kristallografischen Daten der revidierten Strukturbestimmung sind in Tab. 29 zusammengefasst.

Die gemessenen Reflexdaten lassen sich mithilfe einer primitiven Zelle im orthorhombischen Kristallsystem indizieren. Die Analyse der systematischen Auslöschungen deutet auf die Raumgruppen $Pca2_1$ oder $Pbcm$ hin, wobei für die Strukturlösung die zentrosymmetrische Raumgruppe gewählt wird. Die Struktur lässt sich ohne Schwierigkeiten und Probleme mit Direkten Methoden lösen und alle gefundenen Atomlagen anschließend anisotrop verfeinern. Die verbleibenden Maxima der Restelektronendichte sind nahe um die Cs-Lage lokalisiert und können keinen weiteren Atomen chemisch sinnvoll zugeordnet werden. Eine Suche nach übersehenen Symmetrioperationen, Pseudosymmetrie und Verzwillingung verläuft negativ.

Formel	CsP_7		
M [g mol^{-1}]	349.70		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Raumgruppe	$Pbcm$ (Nr. 57)		
a, b, c [\AA]	9.0820(2)	9.4193(2)	9.65483(19)
α, β, γ [$^\circ$]	90	90	90
V [\AA^3]	825.93(3)		
Z	4		
d_{calc} [g cm^{-3}]	2.812		
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [mm^{-1}]	5.733		
$F(000)$	640		
Kristallgröße [mm]	0.07×0.13×0.36		
Kristallfarbe	blutrot		
Diffraktometer	SuperMova (Eos)		
T [K]	123.0(1)		
Röntgenquelle, λ [\AA]	Mo- $K\alpha$ 0.71073		
Abs.-Korr.	numerisch		
Transm. $T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.263 0.710		
θ -Bereich [$^\circ$]	3.1–25.2		
Compl.	0.998		
hkl -Bereich	$-11 \leq h \leq 11$ $-11 \leq k \leq 11$ $-12 \leq l \leq 12$		
alle Refl., unabh. Refl., R_{int}	20930	897	0.069
beob. Refl. ($I \geq 2\sigma(I)$)	857		
Refl., Param.	897	42	
R_1, wR_2, S	0.0310	0.0892	1.24
$\rho_{\text{min}}, \rho_{\text{max}}$ [$e \text{\AA}^{-3}$]	−0.66	2.42	

Tab. 29: Kristallografische Daten der Strukturanalyse von CsP_7 .

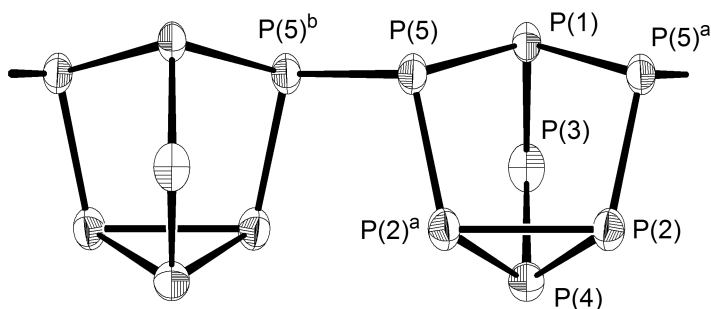


Abb. 76: Das polymere Phosphid-anion ${}^1_7\text{P}_7^-$ in CsP_7 . Ellipsoide sind mit 70 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetriecode: a) $x, y, 1/2 - z$; b) $x, 3/2 - y, 1 - z$.

Strukturbeschreibung & Diskussion

Die Reaktion von Cs_3P_{11} und Te in flüssigem Ammoniak liefert blutrote Kristalle der bereits bekannten Zintl-Verbindung CsP_7 , deren Struktur aus Cs^+ -Kationen und Polyphosphidanionen, ${}^1_7\text{P}_7^-$ aufgebaut ist. In der asymmetrischen Einheit befinden sich eine Cs-Lage auf der Wyckoff-Position 4c sowie 5 P-Lagen, wobei P(1), P(3) und P(4) auf 4d-Lagen und P(2) und P(5) auf allgemeinen 8e-Lagen zu finden sind. Die Polyphosphid-Teilstruktur entsteht durch linear verknüpfte P_7 -Käfige, sodass ein polymeres Strukturmotiv resultiert. Die Phosphidketten verlaufen dabei entlang der kristallografischen c -Richtung. Blickt man entlang $[001]$, so erkennt man die quadratische Stabpackung der Ketten, wobei die Zwischenräume durch Cs-Kationen aufgefüllt werden (Abb. 78). Genaue Angaben zu allen relevanten Abständen und Winkeln können dem Anhang entnommen werden.

Die Nortricyclankäfige sind zu linearen Ketten (Abb. 76) über 2 vormalig geladene P-Atome P(5) verknüpft. Dabei alterniert die Orientierung der Käfige innerhalb der Ketten. Sie sind abwechselnd leicht nach vorne und hinten verkippt, was man am apikalen P-Atom P(1) erkennen kann. Durch die Verknüpfung bleibt ein zweibindiges P-Atom P(3) übrig, das formal die einfach negative Ladung trägt. Die Bindungen zu P(3) sind mit ca. 2.134(2) Å und 2.142(2) Å etwas kürzer als die anderen P-P-Bindungen, die im Bereich zwischen 2.2064(16) Å und 2.239(2) Å liegen. Auch die verknüpfende Bindung P(5)-P(5)^b liegt in diesem Bereich. Alle Abstände liegen dabei im für Phosphide typischen Bereich. Die genauen Bindungslängen können der Tab. 30 entnommen werden.

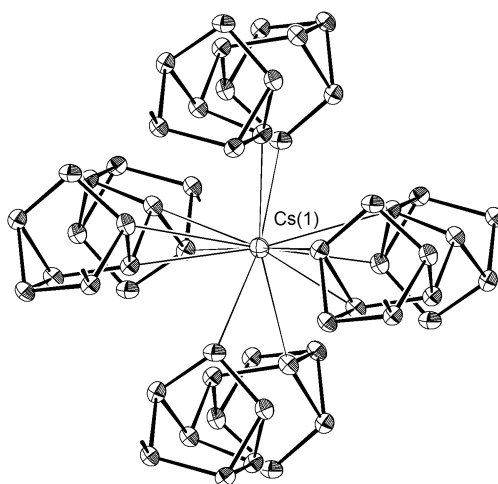
Das Cs-Kation ist durch 12 Kontakte mit 4 benachbarten Phosphidketten koordiniert. Dabei bewegen sich die Abstände im Bereich 3.5730(12) Å bis 4.0207(13) Å; der Kürzeste erwartungsgemäß zwischen Cs und dem formal negativ geladenen P(3). Dadurch entsteht ein sehr verzerrtes Ikosaeder als Koordinationspolyeder (Abb. 77).

Über die hier beschriebene Kristallstruktur von CsP_7 ist bereits mehrere Male von H. G. VON SCHNERING ET AL. berichtet worden, jedoch ist sie bisher nicht im Detail veröffentlicht. Lediglich Zusammensetzung, Morphologie, Raumgruppe und Zellkonstanten werden angegeben unter Berücksichtigung des anionischen Strukturmotivs und der Isotypiebeziehung zu RbP_7 [12, 191, 302]. Darum findet sich die Kristallstruktur auch nicht in den kristallografischen Datenbanken. Andere Arbeiten aus der selben Zeit zeigen Ungereimtheiten bzgl. der Raumgruppenwahl; die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe $Pb2_1a$ (Nr. 29) wird auch genannt [261, 303].

P(1)-P(5)	2.2076(15) × 2
P(1)-P(3)	2.142(2)
P(3)-P(4)	2.134(2)
P(5)-P(5) ^b	2.225(2)
P(2)-P(4)	2.2385(17) × 2
P(5)-P(2) ^a	2.239(2)
P(2)-P(5)	2.2064(16) × 2

Tab. 30: Bindungslängen [Å] des Anions ${}^1_7\text{P}_7^-$. Beschriftung und Symmetrie laut Abb. 76).

Abb. 77: Koordination des Cs^+ in der Struktur von CsP_7 . Ellipsoide sind mit 70 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.



Alle bisherigen Versuche CsP_7 zu synthetisieren, basieren auf typischen Festkörperreaktionen bei hohen Temperaturen. Diese Arbeit zeigt nun zum ersten Mal die Darstellung über eine Reaktion in Lösung bei tiefen Temperaturen. Eigentlich war das Ziel, neue Telluridophosphate zu synthetisieren, in denen mehr Phosphor als Chalkogen enthalten ist, d. h. in denen das Zintl-ähnliche Rückgrat aus P-Atomen immer noch intakt bleibt. Allem Anschein nach fungiert das Te in flüssigem Ammoniak als mildes Oxidationsmittel für P_{11}^{3-} , ohne an die P-Atome zu binden. Die oxidative Kupplung von anionischen Phosphidkägigen zu größeren Spezies ist schon beobachtet worden [294–296]. Ziemlich ungewöhnlich für die Chemie in flüssigem Ammoniak ist, dass ein ausgedehntes Polyanion gebildet wird und dass die Struktur keine Solvensmoleküle enthält. Letzteres rührt von der Tatsache her, dass die Phosphidketten und Cs-Kationen dicht gepackt vorliegen und somit keine Ammoniakmoleküle notwendig sind, um die Koordinationssphäre der Cs-Kationen abzusättigen. Auf diese Weise ist es zum ersten Mal gelungen, eine binäre Verbindung, die polymere Zintl-Anionen enthält, mittels einer solvensvermittelten Reaktion bei tiefen Temperaturen in flüssigem Ammoniak herzustellen.

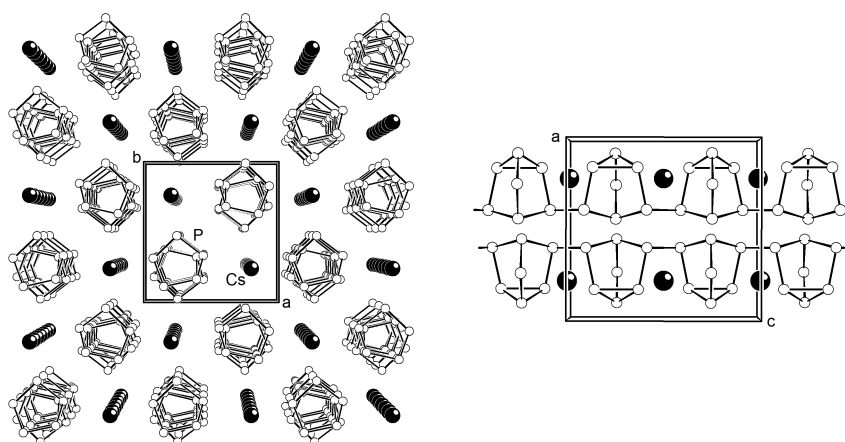


Abb. 78: Projektionen der Kristallstruktur von CsP_7 entlang der c - (links) und b -Achse (rechts).

Cäsiumtetrasulfid-Ammoniakat (1/3), [Cs(18-Krone-6)]CsS₄·3 NH₃

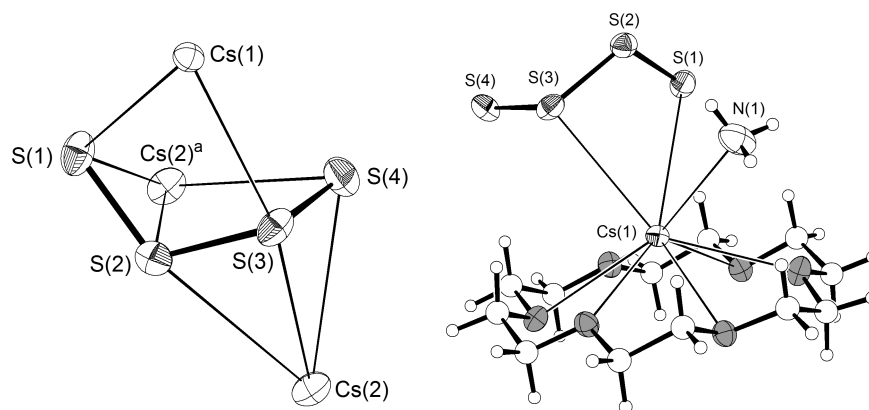
Ionische Polysulfide werden meist in der Synthese von Thiokomplexen eingesetzt [143–145, 304–306]. Dabei spielt die Länge der eingesetzten Polysulfidanionen S_n²⁻ eine entscheidende Rolle im Reaktionsverlauf. Zudem wird die Kettenlänge selbst wiederum bei der Kristallisation aus Lösung durch die Natur der Kationen und der evtl. Einlagerung von Solvensmolekülen im Kristall mitbestimmt. Es besteht ein komplexes Gleichgewicht zwischen den Polysulfidanionen in Lösung, wobei schließlich dasjenige Anion auskristallisiert, welches mit den zur Verfügung stehenden Kationen die größte Gitterenergie bereitstellt [307]. Diese Beobachtung steht im Einklang mit bisher isolierten kristallinen Polysulfiden aus verschiedensten Lösungsmitteln wie Wasser [308–312], Methanol [313], Ethanol [314–319], Ethylendiamin [320, 321], Acetonitril [322–325], *N*-Methylimidazol [326] und flüssigem Ammoniak [327–334]. Außerdem sind einige Polysulfide über klassische Festkörper- und Fluxreaktionen präpariert und anschließend strukturell charakterisiert worden [335–338]. Ähnliche Diversität findet sich auch in der Chemie der Polyselenide [339] und -telluride [340].

Obwohl flüssiges NH₃ für die Präparation von Alkalimetallpolysulfiden ein hervorragendes Lösungsmittel ist, wird es doch aufgrund einiger Schwierigkeiten, die bei der Isolierung der gebildeten Solvate auftauchen, nicht sehr häufig verwendet. Na₂S₃·NH₃ [341] ist eines der wenigen Beispiele für ein bei Raumtemperatur stabiles Ammoniakat. Die meisten dieser Solvate sind jedoch thermisch instabil. Durch die an unserem Arbeitskreis etablierte Technik zur röntgenografischen Charakterisierung von Ammoniakatkristallen gelingt es aber, neue Polysulfide darzustellen und zu untersuchen.

Formel	[Cs(C ₁₂ H ₂₄ O ₆)]CsS ₄ · 3 NH ₃		
<i>M</i> [g mol ⁻¹]	709.47		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)		
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	8.264 55(4)	16.327 47(9)	18.840 41(10)
α, β, γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	2542.31(2)		
<i>Z</i>	4		
<i>d</i> _{calc} [g cm ⁻³]	1.854		
μ(Mo- <i>K</i> _α) [mm ⁻¹]	3.225		
<i>F</i> (000)	1392		
Kristallgröße [mm]	0.10×0.11×0.31		
Kristallfarbe	dottergelb		
Diffraktometer	SuperMova (Eos)		
<i>T</i> [K]	125.0(1)		
Röntgenquelle, λ [Å]	Mo- <i>K</i> _α 0.710 73		
Abs.-Korr.	numerisch		
Transm. <i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.576	0.806	
θ-Bereich [°]	3.3–31.5		
Compl.	0.998		
<i>hkl</i> -Bereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	-24 ≤ <i>k</i> ≤ 24	-27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
alle Refl., unabh. Refl., <i>R</i> _{int}	108 936	8447	0.027
beob. Refl. (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))	8346		
Refl., Param.	8447	335	
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ , <i>S</i>	0.0114	0.0278	1.07
<i>F</i> _{<i>x</i>}	-0.019(3)		
ρ _{min} , ρ _{max} [e Å ⁻³]	-0.34	0.32	

Tab. 31: Kristallografische Daten der Strukturanalyse von [Cs(18-Krone-6)]CsS₄·3 NH₃.

Abb. 79: Das Tetrasulfidanion sowie dessen Koordinationsumgebung (*links*) und die Koordination des Cäsiumkations Cs(1) (*rechts*). Ellipsoide sind mit 70 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetriecode: a) $1/2 + x, 1/2 - y, -z$.



Darstellung & Kristallstrukturbestimmung

Die Verbindung $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]\text{CsS}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ kann aus der Umsetzung von 0.47 g (5.1 mmol, 1.00 eq.) SiS_2 mit 0.72 g (5.4 mmol, 1.01 eq.) Cäsium und 0.13 g (0.5 mmol, 0.1 eq.) 18-Krone-6 in ca. 20 mL flüssigem Ammoniak gewonnen werden. Nach 2 Monaten Lagerung bei -37°C finden sich dottergelbe Kristalle in der ebenso gefärbten Lösung. Zur röntgenografischen Charakterisierung wird ein Einkristall aus dem Schlenkgefäß isoliert und zur Messung auf dem Diffraktometer präpariert. Die erhaltenen Daten der Kristallstrukturbestimmung sind in Tab. 31 zusammengefasst.

Die gemessenen Reflexe können mit einer orthorhombischen Zelle indiziert werden. Die Analyse der systematischen Auslöschungen ergibt eindeutig die Raumgruppe $P2_12_12_1$, in der sich die Struktur erfolgreich lösen und verfeinern lässt. Eine Differenzfourieranalyse ermöglicht die Lokalisation aller H-Atome, wobei deren Atomlagen nicht frei verfeinert werden, sondern mit verschiedenen Nebenbedingungen bzgl. Bindungslängen und -partner fixiert werden. Dabei finden für die CH_2 -Gruppen der 18-Krone-6-Moleküle und für die H-Atome am N(1) entsprechende HFIX-Constraints Anwendung, während die chemisch sinnvolle Position der H-Atom an den NH_3 -Molekülen N(2) und N(3) mittels SADI-Restraints verfeinert werden. Eine Überprüfung des verfeinerten Modells auf übersehene (Pseudo-)Symmetrie und Verzwillingung verlief negativ.

Strukturbeschreibung & Diskussion

In der hier vorgestellten Verbindung $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]\text{CsS}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ liegen Tetrasulfidanionen S_4^{2-} vor, die von je drei Cäsiumkationen koordiniert werden. Dabei kristallisiert die hier gefundene Verbindung isotyp zur analogen Rubidiumverbindung $\text{Rb}(18\text{-Krone-6})\text{RbS}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ [333].

Die Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 32 zusammengefasst. Genaue Angaben zu allen relevanten Abständen und Winkeln können dem Anhang entnommen werden. Das Tetrasulfidanion S_4^{2-} besitzt die typische kettenartige Struktur in *gauche*-Konformation mit einem Diederwinkel von $76.96(3)^\circ$, wie sie auch in anderen Tetrasulfiden [308, 314, 318], -seleniden [339] und -telluriden [340] gefunden wird. Da das Tetrasulfidanion nicht auf einem Symmetrieelement liegt, ist es leicht verzerrt. Auch die Bindungslängen und -winkel liegen im typischen Bereich für Polysulfide.

S(1)-S(2)	2.0539(7)
S(2)-S(3)	2.0732(7)
S(3)-S(4)	2.0503(8)
S(1)-S(2)-S(3)	111.73(3)
S(2)-S(3)-S(4)	110.44(3)

Tab. 32: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Tetrasulfidanions. Beschriftung und Symmetrie laut Abb. 79).

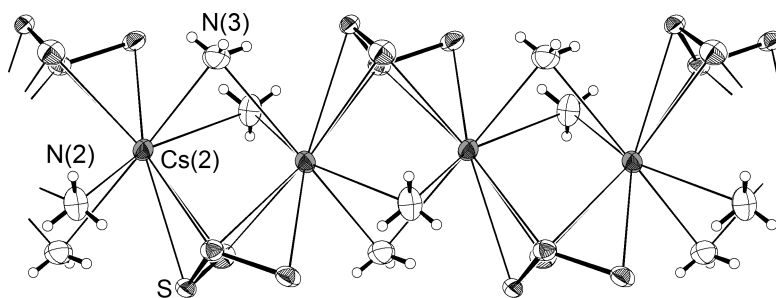


Abb. 80: Koordination der Cäsiumatome Cs(2). Ellipsoide sind mit 70 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Koordinationssphäre des S_4^{2-} -Anions umfasst insgesamt 3 Cäsiumatome in Abständen von 3.5285(5) Å bis 3.8157(5) Å (vgl. Tab. 33). Der nächste Abstand ist mit 4.1 Å größer als die Summe aus dem Van-der-Waals-Radius des Schwefels (1.85 Å) [200] und dem Ionenradius von Cs^+ (2.0 Å) [201] und wird daher nicht mehr zur ersten direkten Koordinationssphäre gerechnet.

Vergleicht man die Strukturen des hier in $[Cs(18\text{-Krone-6})]CsS_4 \cdot 3 NH_3$ gefundenen Tetrasulfidanions mit der des S_4^{2-} -Anions im bisher einzigen röntgenografisch charakterisierten binären Alkalimetalltetrasulfid Na_2S_4 [314], stellt man kleinere Abweichungen fest. So ist das S_4^{2-} -Anion in Na_2S_4 stärker verdrillt, da sein Diederwinkel mit 97.81° größer als 90° ist. Dagegen sind die Bindungswinkel mit 109.49° etwas kleiner.

Die größte Diskrepanz zeigt sich aber bei der Betrachtung der Bindungslängen. Im Na_2S_4 ist die zentrale S-S-Bindung mit 2.061(1) Å kürzer als die terminalen mit 2.074(1) Å. Dieser Unterschied zu den hier gefundenen Bindungslängen des Tetrasulfidanions ist mit der unterschiedlichen Koordination der Anionen in der Kristallstruktur zu deuten. Während im Na_2S_4 die terminalen Schwefelatome je durch 7 Natriumatome und die zentralen Schwefelatome durch je 9 Natriumatome direkt umgeben sind, liegt das Tetrasulfidanion im Ammoniakat $[Cs(18\text{-Krone-6})]CsS_4 \cdot 3 NH_3$ wesentlich isolierter vor. Die erste Koordinationssphäre aller Schwefelatome umfasst hier je 2 Cäsiumatome. Auch muss davon ausgegangen werden, dass die Cäsium-Schwefel-Wechselwirkung nur einen äußerst geringen kovalenten Anteil aufweist und es daher aufgrund der relativ großen Nettoladung an den terminalen Schwefelatomen zu einer verstärkten Polarität der S-S-Bindung kommt, was zu einer Verkürzung der Bindung führt. Ein gleichartiges Phänomen tritt auch bei heteroatomeren Bindungen in der Strukturchemie der Thiometallate auf.

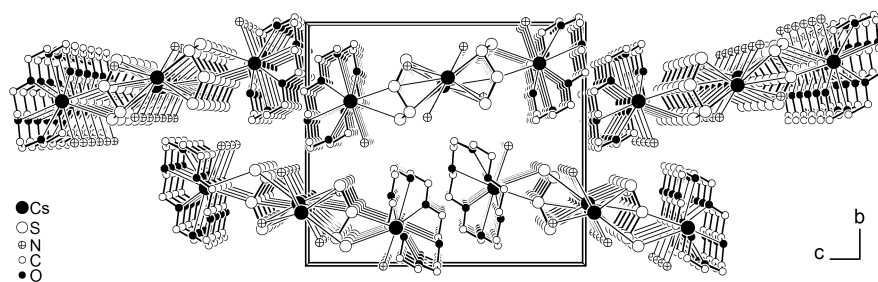
Die einzelnen Cäsiumkationen weisen recht unterschiedliche Koordinationssphären auf. Die Abstände der koordinativen Umgebungen der beiden Cäsiumkationen sind in Tab. 33 zusammengefasst. Das Cäsiumatom Cs(1) wird – neben der bereits angesprochenen Koordination an das Tetrasulfidanion – in charakteristischer Weise von einem Kronenethermolekül chelatisiert (Abb. 79). Dadurch dass der Radius von Cäsiumkationen im Vergleich zur Kavität in 18-Krone-6 leicht zu groß ist, liegt es nicht in der Ringebene der koordinierenden Sauerstoffatome, sondern etwas herausgerückt. Die dadurch entstehenden „freien“ Koordinationsstellen sind durch das Tetra-

Cs(1)-O(1)	3.1620(14)
Cs(1)-O(2)	3.0899(13)
Cs(1)-O(3)	3.2203(13)
Cs(1)-O(4)	3.0253(13)
Cs(1)-O(5)	3.2261(13)
Cs(1)-O(6)	3.0435(13)
Cs(1)-N(1)	3.2977(18)
Cs(1)-S(1)	3.5285(5)
Cs(1)-S(3)	3.5856(5)
Cs(2)-N(2)	3.257(2)
Cs(2)-N(3)	3.256(2)
Cs(2)-N(2) ^a	3.493(2)
Cs(2)-N(3) ^b	3.502(2)
Cs(2)-S(2)	3.8157(5)
Cs(2)-S(3)	3.6964(5)
Cs(2)-S(4)	3.5501(5)
Cs(2)-S(1) ^b	3.5733(5)
Cs(2)-S(2) ^b	3.5737(5)
Cs(2)-S(4) ^b	3.6751(5)

Tab. 33: Bindungslängen [Å] in den Koordinationsumgebungen der Cs-Ionen. Symmetriecode:

- a) $1/2 + x, 1/2 - y, -z$;
b) $-1/2 + x, 1/2 - y, -z$.

Abb. 81: Projektion der Struktur von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]\text{CsS}_4 \cdot 3 \text{NH}_3$ entlang der $[100]$ -Richtung; H-Atome sind weggelassen.



sulfidanion und einem Ammoniakliganden besetzt. Somit ergibt sich für Cs(1) eine Koordinationszahl von 9. Dagegen sind die Cäsiumatome Cs(2) durch 2 μ_2 -artige NH_3 -Liganden verbrückt, sodass Zickzack-Ketten entlang der 2_1 -Schraubenachse parallel zur kristallografischen a -Achse entstehen (Abb. 80). In den Zwischenräumen dieser Ketten liegen die Tetrasulfidanionen. Dabei ist jedes S_4^{2-} -Anion selbst ein überbrückender Ligand, welcher von jedem Cäsiumatom dreifach koordiniert wird. So hat das Cs(2) eine Koordinationszahl von 10.

Ausgehend von den beschriebenen Zickzack-Ketten in $[100]$ -Richtung lässt sich die gesamte Kristallstruktur beschreiben (Abb. 81). Die „freien“ Koordinationsstellen der Tetrasulfidanionen in den Zickzack-Ketten werden mit den durch Kronenether chelatisierten Cäsiumkationen besetzt. So entsteht ein eindimensionales Netzwerk aus gewellten Bändern mit der Zusammensetzung $^1_\infty[(\text{Cs}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2)(\text{Cs}_2(\mu\text{-NH}_3)_4)(\text{S}_4)_2]$ in Richtung der a -Achse. Diese Bänder bilden eine dichteste Packung, wobei weder koordinative Wechselwirkungen noch Wasserstoffbrücken zwischen Kristallammoniak und Sulfidanionen erkannt werden können, welche eine Vernetzung der Bänder untereinander bewerkstelligen würden.

Hexaamminzink(II)-acetat-Ammoniakat (1/2),
 $[Zn(NH_3)_6](CH_3COO)_2 \cdot 2 NH_3$

Im Rahmen eines Forschungspraktikums sollte erprobt werden, inwieweit die Koordinationschemie von Carboxylaten und Übergangsmetallen der Gruppe 12 auf das Lösungsmittel Ammoniak übertragen werden kann. Insbesondere standen dabei die Bildung von Koordinationspolymeren oder gar ausgedehnten Netzwerken, die denen der MOFs ähneln, im Vordergrund. Über 2 der dargestellten Verbindungen soll hier berichtet werden, da sich deren Kristallstrukturanalyse als schwieriger herausstellte.

Darstellung & Kristallstrukturbestimmung

Die Verbindung $[Zn(NH_3)_6](OAc)_2 \cdot 2 NH_3$ ($OAc^- = CH_3COO^-$) kann in Form von nadelartigen farblosen Kristallen aus einer Lösung von Zinkacetat in flüssigem Ammoniak erhalten werden. Zunächst wird $Zn(OH)_2$ aus einer Zink(II)-sulfat-Lösung mit überschüssiger NaOH gefällt, abfiltriert und einmal mit Wasser gewaschen. Durch Versetzen des farblosen Präzipitats mit Essigsäure erhält man eine klare Lösung, aus der sich durch Eindampfen ebenfalls farbloses Zinkacetat abscheidet. Der Niederschlag wird in einem Schlenkgefäß über Nacht bei 150 °C und 2×10^{-3} mbar getrocknet. Zur Reaktion werden über 1.0 g (5.45 mmol) $Zn(OAc)_2$ ca. 20 mL flüssiges NH_3 aufkondensiert. Nach 2 Jahren Lagerung bei –76 °C sind neben farblosem Bodensatz unter klarer Lösung farblose Kristalle an der Glaswand sichtbar. Zur röntgenografischen Charakterisierung wird ein Einkristall aus der Lösung isoliert und zur Messung auf dem Diffraktometer präpariert. Die erhaltenen kristallografischen Daten sind in Tab. 34 dargestellt.

Formel	[Zn(NH ₃) ₆](CH ₃ COO) ₂ · 2 NH ₃		
M [g mol ⁻¹]	319.73		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)		
a, b, c [Å]	6.5205(10)	9.4547(14)	13.862(2)
α, β, γ [°]	80.069(12)	84.901(13)	71.857(12)
V [Å ³]	799.4(2)		
Z	2		
d _{calc} [g cm ⁻³]	1.328		
μ(Mo-K _α) [mm ⁻¹]	1.554		
F(000)	344		
Kristallgröße [mm]	0.07 × 0.08 × 0.2		
Kristallfarbe	farblos		
Diffraktometer	Stoe IPDS I		
T [K]	123.0(2)		
Röntgenquelle, λ [Å]	Mo-K _α 0.71073		
Abs.-Korr.	semiempirisch		
Transm. T _{min} , T _{max}	0.7352	0.8210	
θ-Bereich [°]	2.5–25.6		
Compl.	0.928		
hkl-Bereich	−7 ≤ h ≤ 7 −11 ≤ k ≤ 11 −16 ≤ l ≤ 16		
alle Refl., unabh. Refl., R _{int}	10911	2775	0.029
beob. Refl. (I ≥ 2σ(I))	1997		
Refl., Param.	2775	252	
R ₁ , wR ₂ , S	0.0228	0.0532	0.92
ρ _{min} , ρ _{max} [e Å ⁻³]	−0.19	0.47	

Tab. 34: Kristallografische Daten von $[Zn(NH_3)_6](OAc)_2 \cdot 2 NH_3$

Bei der Indizierung der Reflexe lässt sich zunächst eine triklinische Zelle finden, die jedoch nur ca. 60% aller Reflexe berücksichtigt. Versuche die Struktur zu lösen und anschließend zu verfeinern, führen zu einem Strukturmodell, welches eine Formeleinheit ($Z = 1$) der Verbindung mit der Zusammensetzung $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OAc})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ enthält. Dabei treten aber ungewöhnliche Auslenkungsparameter und Maxima in der Restelektronendichte an den beiden Kristallammoniakmolekülen auf, welche man möglicherweise als Fehlordnung interpretieren und dementsprechend behandeln könnte. Bei näherer genauer Betrachtung des gesamten Beugungsbildes ist jedoch zu erkennen, dass durch Verdopplung einer Zellachse auch alle schwachen Reflexe indiziert werden können, welche im reziproken Raum genau auf halbem Abstand zwischen den intensiveren liegen. Dadurch ergibt sich eine Überstrukturzelle mit doppeltem Volumen, mit deren Hilfe sich die Struktur erfolgreich lösen und zufriedenstellender verfeinern lässt.

Aus der Überprüfung der Struktur- und Reflexdaten mit ADDSYM aus dem Programmpaket PLATON resultiert jedoch eine Warnungsmeldung durch evtl. übersehene Pseudosymmetrie. Von Pseudosymmetrie spricht man immer dann, wenn 2 Moleküle in der asymmetrischen Einheit beinahe aber nicht ganz exakt durch eine kristallografische Symmetrioperation (evtl. einer höhersymmetrischen Raumgruppe) verknüpft sind. In diesem Fall handelt es sich um die beiden Kristallammoniakmoleküle, die über eine Pseudotranslation fast deckungsgleich ineinander überführt werden können. Das Phänomen der Pseudosymmetrie kann viele Probleme bei der Strukturanalyse verursachen. Es bleibt aber immer letztendlich von Fall zu Fall zu entscheiden, ob man entweder eine höhersymmetrische Raumgruppe wählt und mit einem geeigneten Fehlordnungsmodell verfeinert oder – wie in diesem Fall aufgrund der besseren Erfassung aller gemessenen Reflexdaten präferiert – ob eine Verfeinerung in der niedersymmetrischen Raumgruppe vernünftiger ist [342]. Da sich hier keinerlei Ungereimtheiten und Probleme bei der Verfeinerung in der Überstrukturzelle ($Z = 2$) ergeben und außerdem die Lage der Kristallammoniakmoleküle hiermit auch besser aufgelöst werden kann, erweist sich das verwendete Strukturmodell in diesem Fall zweckmäßiger.

Die Verfeinerung der H-Atome erfolgt, nachdem alle Lagen in der Differenzfourierkarte ermittelt worden sind, je nach gebundenem Schweratom unterschiedlich. Die CH_3 -Gruppe am Acetatanion wird mit den entsprechenden HFIX-Constraints verfeinert, während die H-Atomlagen der Ammoniakmoleküle mit SADI-Restraints auf typische Werte in Ammoniakaten fixiert werden.

Strukturbeschreibung

In der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur von Hexaamminzink(II)-acetat-Ammoniakat ($1/2$), $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OAc})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ liegen 2 Acetatanionen CH_3COO^- mit den Atomlagen C(3), C(6), O(1) und O(2) sowie C(5), C(7), O(3) und O(4) vor. Als Gegenion tritt ein homoleptischer Hexaamminzink(II)-Komplex, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ als Kation auf. Zusätzlich befinden sich in der asymmetrischen Einheit neben den 6 Amminliganden am Zn-Kation noch 2 Moleküle Kristallammoniak N(4) und N(5). Alle Atome liegen dabei auf allgemeinen Wyckoff-Lagen $2i$. Genaue Angaben zu allen relevanten Abständen und Winkel können dem Anhang entnommen werden.

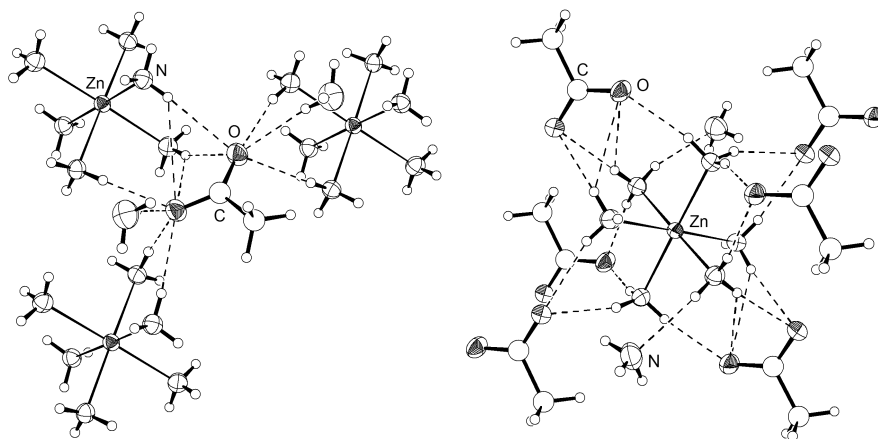


Abb. 82: Detailansichten des Wasserstoffbrückennetzwerkes in $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{NH}_3$. Umgebung der Acetatanionen (*links*); Koordination der Komplexkationen (*rechts*).

Die Abstände der kovalenten Bindungen innerhalb der Acetatanionen stimmen gut mit typischen Werten dieser Substanzklasse überein. Die C-C-Abstände bewegen sich dabei im Bereich von 1.520(4) Å und 1.524(4) Å und liegen damit erwartungsgemäß für Abständen in einer C-C-Einfachbindung. Die Bindungslängen der O-Atome in den Carboxylatgruppen ergeben sich zu 1.263(3) Å, wobei im Rahmen der Fehler alle Abstände gleich lang sind. Diese Tatsache gibt sowohl die ähnliche Koordinationsumgebungen der O-Atome als auch die mesomeren Grenzformen im Lewis-Modell des Acetatanions wider.

Das Zn-Atom Zn(1) ist leicht verzerrt oktaedrisch von 6 Ammoniakmolekülen N(1), N(2), N(3), N(6), N(7) und N(8) im Abstand von 2.175(3) Å bis 2.249(2) Å umgeben. Die Verzerrung äußert sich neben den unterschiedlichen Bindungslängen auch in den N-Zn-N-Winkeln, die um bis zu 2.13° von 90° abweichen. Mit PLATON berechnet sich für die Abweichung von der O_h -Symmetrie ein CSM-Wert von 0.1927 mit einem *rms* von 0.0439. Das einzige bekannte Beispiel aus der Literatur für die Strukturbestimmung eines homoleptischen Hexaamminzink(II)-Komplexes findet sich in den Verbindungen $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{C}_{60} \cdot 6 \text{NH}_3$ [343], $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6][\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{TeS}_3)_3]$ [344], $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{Sb}_4\text{S}_7)$ und $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6][\text{Zn}(\text{NH}_3)_3\text{SbS}_4]_2 \cdot \text{NH}_3$ [345], welche ebenfalls aus flüssigem Ammoniak als Solvate kristallisieren. Hier treten ähnliche Zn-N-Abstände im Bereich von 2.145(6) Å bis 2.255(6) Å auf, sodass die hier gefundenen Werte durchaus plausibel erscheinen und mit den Erwartungen für einen Komplex mit d^{10} -Konfiguration konvergieren.

Die beiden O-Atome des Acetatanions fungieren aufgrund ihrer Elektronegativität als Akzeptor von mehreren Wasserstoffbrückenbindungen. Dabei dienen sowohl die Ligandammoniakmoleküle des Hexaamminzinkkomplexes als auch die Kristallammoniakmoleküle als Donoren. Die Umgebung eines Acetatanions mit N-H-Donoren ist in Abb. 82 links dargestellt. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass hierbei 2 gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen auftreten. Für beide Acetatanionen in der asymmetrischen Einheit findet sich die gleiche Umgebung. Die Koordination des Hexaamminzink(II)-Komplexes ist rechts in Abb. 82 verdeutlicht. Da die Kristallammoniakmoleküle auch als Akzeptor auftreten, ergibt sich ein komplexes Netzwerk aus anziehenden Wechselwirkungen, die zusammen mit der elektrostatischen Anziehung zwischen Kationen und Anionen die Stabilität der Kristallstruktur bedingen.

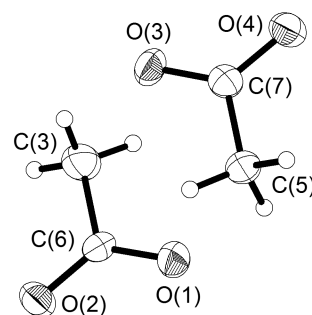


Abb. 83: Die Acetatanionen in $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{NH}_3$. Ellipsoide sind mit 70% Wahrscheinlichkeit dargestellt.

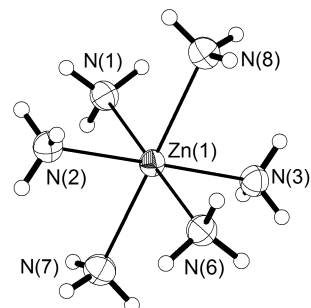


Abb. 84: Das Hexaamminzink(II)-Kation $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ der Verbindung $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{NH}_3$. Ellipsoide sind mit 70% Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Abb. 85: Projektionen der Elementarzelle von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{NH}_3$. Hexaamminzink(II)-Kationen sind als Oktaeder hervorgehoben.

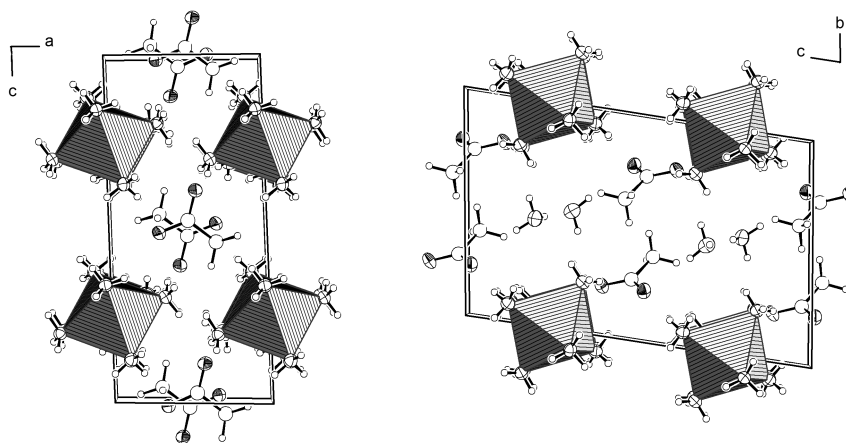


Abb. 85 zeigt die Projektionen der Elementarzelle entlang der kristallografischen *b*- und *a*-Achse. Wie zu erwarten findet man abwechselnd Schichten polarer Spezies und Gruppen (Amminkomplexe, Carboxylatgruppen und Ammoniak) und unpolare Methylgruppen. Diese Anordnung scheint typisch für diese Art von Verbindungen [206]. Aufgrund der geringen Größe des Acetatanions ist die Separation dieser beiden Schichten mit gegenteiliger Polarität jedoch nicht besonders groß.

Hexaamminzink(II)-benzoat-Ammoniakat (1/1),
 $[Zn(NH_3)_6](C_6H_5COO)_2 \cdot NH_3$

Darstellung & Kristallstrukturbestimmung

Die Verbindung $[Zn(NH_3)_6](OBz)_2 \cdot NH_3$ ($OBz^- = C_6H_5COO^-$) kann in Form von nadelartigen farblosen Kristallen aus einer Lösung von Zinkbenzoat in flüssigem Ammoniak erhalten werden. Zinkbenzoat wird vorher über eine doppelte Umsetzung von Natriumbenzoat und Zink(II)-sulfat in einem Ethanol-Wasser-Gemisch (30 % EtOH) gefällt, über eine Fritte abgesaugt und einmalig mit kaltem Wasser gewaschen. Anschließend wird das farblose feinpulverige Präzipitat in einem Schlenkgefäß über Nacht bei 150 °C und am dynamischen Vakuum bei 2×10^{-3} mbar getrocknet. Zur Reaktion werden über 1.0 g (3.25 mmol) $Zn(OBz)_2$ ca. 20 mL flüssiges Ammoniak aufkondensiert. Nach 2 Jahren Lagerung bei –76 °C sind neben dem farblosen pulverigen Bodenkörper unter der klaren Lösung farblose Kristalle an der Glaswand sichtbar. Zur röntgenografischen Charakterisierung wird ein transparenter Einkristall aus der Lösung im Schlenkgefäß isoliert und zur Messung auf dem Diffraktometer präpariert. Die erhaltenen kristallografischen Daten sind in Tab. 35 zusammengefasst.

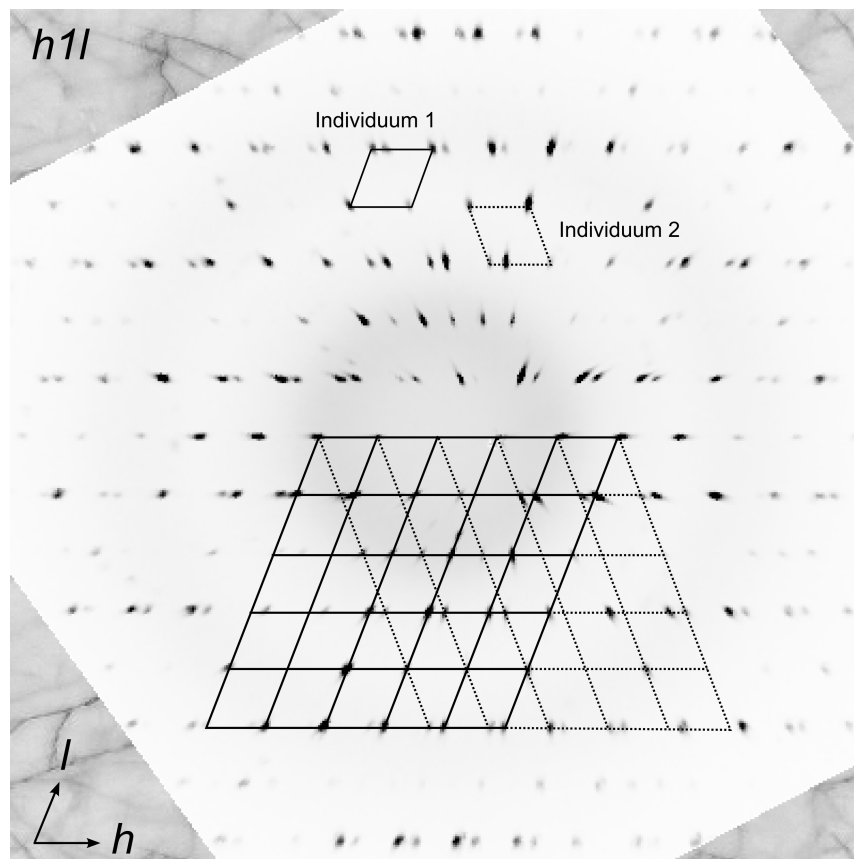
Bei der Indizierung der Reflexe treten jedoch Probleme auf, die richtige Elementarzelle zu ermitteln. Zum einen wird eine viel zu große Superzelle gefunden, in deren Aufstellung mithilfe der Auslöschungen keine passende Raumgruppe ermittelt werden kann. Zum anderen treten ungewöhnliche integrale Auslöschungsbedingungen für eine C-Zentrierung des Gitters auf. Durch Berechnung der Präzessionsaufnahmen²³ und direkte Inspektion des Beugungsbildes im reziproken Raum gelingt es aber, das Problem auszuma-

²³ Darstellung von Querschnitten durch die Ewaldkugel im reziproken Raum; benannt nach der früher verwendeten Präzessionsmethode zur Bestimmung von Beugungsbildern.

Formel	$[Zn(NH_3)_6](C_6H_5COO)_2 \cdot NH_3$		
M [g mol ⁻¹]	443.88		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)		
a, b, c [Å]	12.8735(14)	7.4526(6)	12.3703(13)
α, β, γ [°]	90	111.320(8)	90
V [Å ³]	1105.6(2)		
Z	2		
d_{calc} [g cm ⁻³]	1.333		
$\mu(Mo-K\alpha)$ [mm ⁻¹]	1.145		
$F(000)$	472		
Kristallgröße [mm]	0.08 × 0.09 × 0.2		
Kristallfarbe	farblos		
Diffraktometer	Stoe IPDS I		
T [K]	123.0(2)		
Röntgenquelle, λ [Å]	Mo- $K\alpha$ 0.710 73		
Abs.-Korr.	keine		
θ -Bereich [°]	3.2–25.5		
Compl.	0.995		
hkl -Bereich	$-15 \leq h \leq 15$ $-9 \leq k \leq 9$ $-12 \leq l \leq 14$		
alle Refl., unabh. Refl., R_{int}	15 029	2034	0.056
beob. Refl. ($I \geq 2\sigma(I)$)	1592		
Refl., Param.	2034	137	
R_1, wR_2, S	0.0341	0.1324	1.32
BASF	0.209(3)		
ρ_{min}, ρ_{max} [e Å ⁻³]	–0.62	0.56	

Tab. 35: Kristallografische Daten von $[Zn(NH_3)_6](OBz)_2 \cdot NH_3$

Abb. 86: Darstellung der $h1l$ -Schicht im reziproken Raum. Die beiden Zwillingsdomänen sind durch deren Gitter angedeutet.



²⁴ Die Orientierungsmatrizen der beiden Individuen können leicht mit der Diffraktometer-Software identifiziert werden. Damit berechnet sich das Zwillingsgesetz (vgl. Abb. 86):

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0.75 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Es lassen sich zwei Individuen identifizieren, welche die gleiche monokline Zelle aufweisen und partiell pseudomeroedrisch verzwilligt sind. Die Zwillingsmatrix kann dabei durch Multiplikation der beiden Orientierungsmatrizen gefunden werden.²⁴ Partiiell pseudomeroedrische Zwillinge zeichnen sich dadurch aus, dass die Reflexe nicht perfekt überlappen, sondern mit steigendem θ auseinander laufen.

Die Strukturlösung muss bei pseudomeroedrischen Zwillingen jedoch anhand der unbehandelten Daten erfolgen, was aber in der Regel niemals Probleme aufwirft. Da nur eine geringe Anzahl der Reflexe durch Überlappung „falsche“ Intensitäten aufweisen, ist ein großer Teil der Daten von der Verzwilligung nicht beeinflusst und kann zur erfolgreichen Strukturlösung verwendet werden. Die Strukturlösung mit Direkten Methoden findet hier bereits das Zn-Atom auf der Lage $2a$ und in Nachbarschaft 3 N-Atome, sowie das Benzoatanion und eine zusätzliche allgemeine Lage, die mit einem N-Atom besetzt ist. Die anschließende Verfeinerung mit den unbehandelten Daten bleibt dann jedoch bei $R_1 = 0.0994$ und $wR_2 = 0.3027$ stecken; zusätzlich finden sich nicht interpretierbare hohe Restelektronendichten in der Fourierkarte.

Bevor die Verzwilligung berücksichtigt werden kann, müssen die Reflexdaten auf die Laue-Symmetrie gemittelt und auf Absorption korrigiert werden. Auf die Absorptionskorrektur wird in diesem Fall aufgrund des kleinen Produkts $\mu x = 0.1$ in Anlehnung an die Richtlinien der IUCr verzichtet. Zur Behandlung der partiell pseudomeroedrischen Verzwilligung wird mithilfe des Programs HKLF5 von M. BOLTE (Universität Frankfurt) eine geeignete Reflexdatei erzeugt, indem mit einem Abstandskriterium (0.10 \AA) überlappende Reflexe verdoppelt, umindiziert und mit einer *Flag*

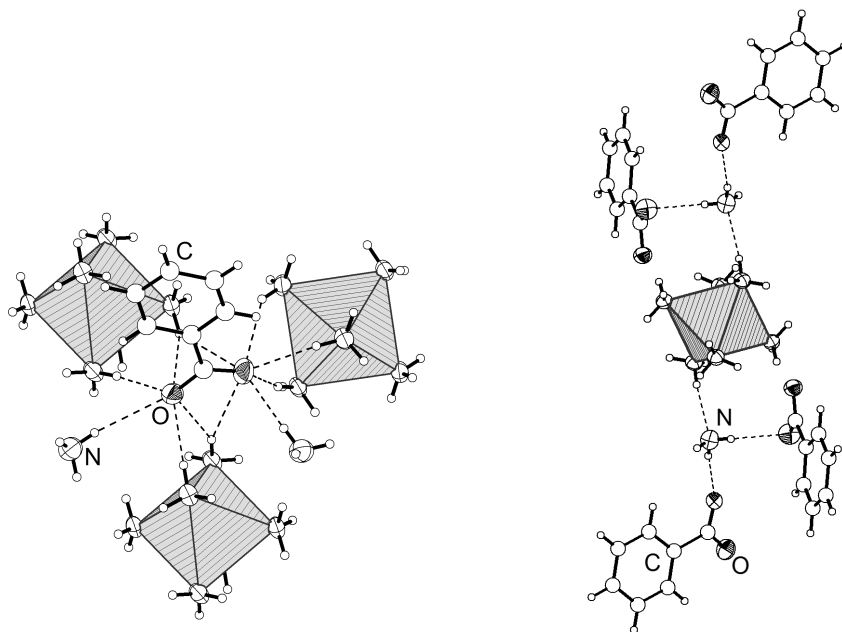


Abb. 87: Detailansichten des Wasserstoffbrückennetzwerkes in $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OBz})_2 \cdot \text{NH}_3$. Umgebung eines Benzoatanions (*links*); Koordination der Hexaamminzink(II)-Kationen sowie des Kristallammoniakmoleküls (*rechts*).

für das zweite Individuum gekennzeichnet werden. Bei diesem Verfahren werden diejenigen Reflexe, die ausschließlich vom zweiten Individuum stammen, nicht bei der Verfeinerung berücksichtigt. Die Verfeinerung der H-Atome erfolgt, nachdem alle Lagen in der Differenzfourierkarte ermittelt worden sind, mit den entsprechenden HFIX-Constraints von SHELXL. Die Positionen der H-Atome am Kristallammoniakmolekül werden mit einem SADI-Restraint verfeinert, wobei die Auslenkungsparameter auf das 1.5-fache des U_{eq} -Wertes von N(4) festgehalten werden.

Strukturbeschreibung

In der asymmetrischen Einheit der hier vorgestellten Kristallstruktur von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OBz})_2 \cdot \text{NH}_3$ liegt ein Benzoatanion mit den C-Atomen C(1) bis C(7) und den beiden O-Atomen O(1) und O(2) vor. Als Gegenion tritt ein halber Hexaamminzink(II)-Komplex als Kation auf. Zudem beinhaltet die asymmetrische Einheit noch ein Molekül Kristallammoniak. Genaue Angaben zu allen relevanten Abständen und Winkeln können dem Anhang entnommen werden.

Der Phenylrest (C(1) bis C(6)) des Benzoatanions und die Carboxylatgruppe (C(7), O(1) und O(2)) sind nahezu planar; die Ebene der Carboxylatgruppe ist mit einem Diederwinkel von etwa 10° leicht gegenüber der Ebene des aromatischen Rings verdreht. Die Abstände der kovalenten Bindungen stimmen gut mit typischen Werten dieser Substanzklasse überein. Die C-C-Abstände im aromatischen Ring bewegen sich dabei im Bereich von $1.391(7) \text{ \AA}$ und $1.401(6) \text{ \AA}$ und liegen damit erwartungsgemäß zwischen den Abständen einer C-C-Einfach- und einer Doppelbindung. Der Abstand zwischen Phenylrest und Carboxylatgruppe C(1)-C(7) ist im Vergleich dazu mit $1.521(6) \text{ \AA}$ deutlich größer. Die Bindungslängen der beiden O-Atome in der Carboxylatgruppe ergeben sich zu $1.253(6) \text{ \AA}$ und $1.259(6) \text{ \AA}$ und spiegeln sowohl die ähnliche Koordinationsumgebung von O(1) und O(2) als auch die mesomeren Grenzformen im Lewis-Modell des Benzoatanions wider.

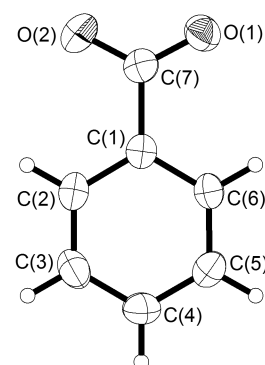


Abb. 88: Benzoatanion in der Verbindung $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OBz})_2 \cdot \text{NH}_3$. Ellipsoide sind mit 70 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

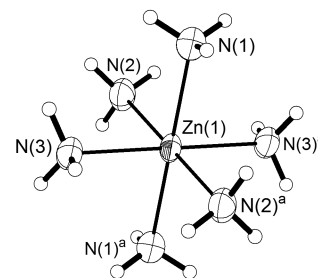
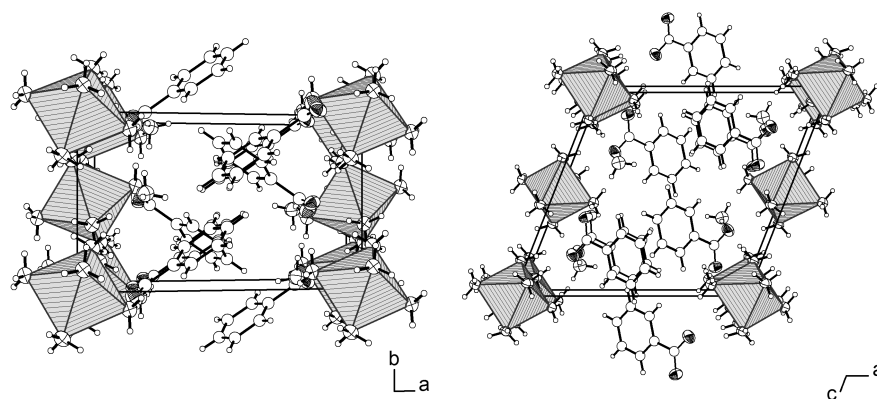


Abb. 89: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Kation in $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OBz})_2 \cdot \text{NH}_3$. Ellipsoide sind mit 70 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Abb. 90: Projektionen der Kristallstruktur von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OBz})_2 \cdot \text{NH}_3$. Die Hexaamminzink(II)-Kationen sind als Oktaeder hervorgehoben.



Das Zn-Atom Zn(1) befindet sich aufgrund seiner speziellen Wyckoff-Lage $2a$ auf dem Inversionszentrum der Raumgruppe $P2_1/c$. Dabei ist es leicht verzerrt oktaedrisch von sechs jeweils paarweise symmetrieäquivalenten Ammoniakmolekülen N(1), N(2) und N(3) im Abstand von 2.243(4) Å, 2.181(4) Å bzw. 2.169(4) Å umgeben. Die Verzerrung äußert sich neben den unterschiedlichen Bindungslängen auch in den N-Zn-N-Winkeln, die um bis zu 1.91° von 90° abweichen. Mit PLATON berechnet sich für die Abweichung von der idealen O_h -Symmetrie ein CSM-Wert von 0.3093 mit einem *rms* von 0.0556. Ebenso wie in der weiter oben bereits vorgestellten Zinkverbindung $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OAc})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ stimmen auch hier die Bindungslängen und -winkel im homoleptischen Hexaamminzink(II)-Komplex sehr gut mit den Literaturdaten [343–345] und den Erwartungen für einen d^{10} -Komplex überein.

Die beiden Sauerstoffatome des Benzoatanions fungieren aufgrund ihrer Elektronegativität als Akzeptor von mehreren Wasserstoffbrückenbindungen. Dabei dienen sowohl die Ligandammoniakmoleküle des Hexaamminzinkkomplexes als auch das Kristallammoniakmolekül als Donoren. Die Umgebung eines Benzoatanions mit N-H-Donoren ist in Abb. 87 links dargestellt. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass hierbei 2 gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen existieren. Das Kristallammoniakmolekül tritt jedoch auch als Akzeptor auf und wird dadurch zwischen den Benzoatanionen und Hexaamminzink(II)-Kationen festgehalten (Abb. 87 rechts). Dadurch ergibt sich ein komplexes Netzwerk aus anziehenden Wechselwirkungen, die zusammen mit der elektrostatischen Anziehung zwischen Kationen und Anionen die Stabilität der Kristallstruktur bedingen.

Abb. 90 zeigt die Projektionen der Elementarzelle entlang der kristallografischen *c*- und *b*-Achse. Wie zu erwarten findet man abwechselnd Schichten polarer Spezies und Gruppen (Amminkomplexe, Carboxylatgruppen und Ammoniak) und unpolare Phenylringe. Anders als vermutet sind die Phenylreste der Benzoatanionen nicht parallel angeordnet, sondern verkippt. Diese Anordnung scheint typisch für diese Art von Verbindungen [206]. Anscheinend ist die Wechselwirkung zwischen den aromatischen CH-Gruppen und dem π -Elektronensystem bei verkippter Anordnung der Phenylreste günstiger als die π - π -Stapelung bei paralleler Ausrichtung der Benzoatanionen.

Theoretischer Teil

Die chemische Bindung

Die Chemie hat eine Vielzahl von Regeln und Vorstellungen entwickelt, um die Stabilität, Bindungsverhältnisse, Strukturen, Reaktivität oder physikalischen Eigenschaften von den verschiedensten Arten von Molekülen oder Festkörpern erklären und vorhersagen zu können. Dabei spielt die Vorstellung von Elektronenpaaren, die lokalisiert als chemische Bindung oder als freie Elektronenpaare in Erscheinung treten, eine entscheidende Rolle. So beruhen wichtige Konzepte und Modelle, wie z. B. Valenzstrichformeln, das VSEPR-Modell, das Zintl-Klemm-Konzept und das Lewis-Säure-Base-Konzept, auf diesem Bild.

Obschon diese einfachen Modellvorstellungen aus der Chemie nicht mehr wegzudenken sind, stützen sie sich auf ein Konzept, das weder experimentell nachgewiesen, noch eindeutig quantifiziert werden kann: Die chemische Bindung. Ihre Definitionen durch G. N. LEWIS [346] oder L. PAULING [200] gründen sich eher auf Glauben als direkt auf Fakten. Trotz dieser epistemologischen Schwächen ist das Konzept der chemischen Bindung nach den Regeln von LEWIS essentiell für die Chemie, da es ein einfaches, robustes und effizientes Werkzeug zur Erklärung und Vorhersage der Stöchiometrie und Struktur fast aller chemischen Systeme im Grundzustand darstellt. Zusammen mit dem VSEPR-Modell von R. J. GILLESPIE [347–352] spielt es eine entscheidende Rolle in der chemischen Lehre und Ausbildung. An dieser Stelle muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass der Erfolg dieser Vorstellung von chemischer Bindung in keinsten Weise auf der Basis einer mathematischen Theorie gegründet. Faktisch scheint diese Tatsache auch jeden reduktionistischen Ansatz zu entkräften, welcher versucht, die Chemie aus der Quantenmechanik abzuleiten. Denn die chemische Bindung ist keine physikalische Observable und hat demzufolge auch keinerlei Repräsentation in der Quantenmechanik.

Die ersten Brücken zwischen Experiment und Theorie konnten durch die Arbeiten von W. HEITLER und F. LONDON [353], sowie von E. U. CONDON [354] Ende der 1920er Jahre geschlagen werden. Lange Zeit bildeten die daraus entwickelte Molekülorbital(MO)-Theorie und die Valenzstruktur(*Valence Bond*, VB)-Theorie das Rückgrat der theoretischen Beschreibung der chemischen Bindung [355, 356]. Die besonders nützlichen Modelle, die sich vor allem aus der MO-Theorie entwickelten, wie die Beschreibung der elektronischen Struktur von Metallkomplexen durch die Ligandfeldtheorie, der Grenzorbital(*Frontier Molecular Orbital*, FMO)-Theorie nach K. FUKUI [357] oder die Hückel-Regeln der Aromatizität, verdeutlichen die angemessene Anwendung der MO-Theorie in der Vorhersage der elektronischen Struktur von Molekülen durch sukzessive Besetzung von Orbitalen.

Allerdings befassen sich interpretative Überlegungen innerhalb dieser Theorien größtenteils mit der Deutung der approximierten Wellenfunktion im Hinblick auf ihre Zusammensetzung aus atomähnlichen Komponenten anstatt observabler Größen. So impliziert die Orbitaldarstellung der Wellenfunktion eine willkürliche Wahl dieser Einelektronenfunktionen, denn Orbitale sind weder invariant bezüglich Unitärtransformationen, noch sind sie reale physikalische Objekte. Schwierigkeiten bei der Auslegung von orbitalbasierenden Modellen treten daher immer dann auf, wenn Orbitalen oder VB-Strukturen ungerechtfertigterweise physikalische Bedeutung beigemessen wird [358]. Zur Lösung dieses Problems ist es notwendig, sich bei der Suche nach einem einheitlichen Konzept zur Beschreibung der chemischen Bindung von der Vorstellung der Orbitale, die im abstrakten Hilbert-Raum definiert sind, zu lösen. Atome und Strukturen existieren im Realraum, in dem auch Beobachtungen und Messungen durchgeführt werden. Wellenfunktionen und Orbitale sind dagegen mathematische Funktionen, die durch Linearkombinationen von Elementen des Hilbert-Raumes gebildet werden, einem Vektorraum unendlicher Dimension.

Mit der Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) 1964 [359] fand eine dritte Methode zur Vorhersage der Eigenschaften von Materie zunächst in der Physik und später in der Chemie immer größere Verbreitung [360]. Dabei lenkte sie auch den Blickwinkel in der Betrachtung der chemischen Bindung auf den Kern ihrer eigenen Theorie, die elektronische Dichteverteilung. Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem [359] besagt, dass eine gegebene Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ im Grundzustand einer eindeutigen Anzahl von Elektronen N in einem externen Potenzial, d. h. einer Verteilung von Kernen, das die gesamte chemische Information des Systems besitzt, zugeordnet werden kann. Darüber hinaus kann im Rahmen der DFT die Elektronendichte direkt erhalten werden, ohne rechenaufwendige Bestimmungen der Wellenfunktion oder Orbitalexpansionen durchführen zu müssen. Somit stellt die Elektronendichte eine theoretisch leicht ermittelbare Größe dar, die außerdem experimentell erfasst werden kann. Durch die auch in neuester Zeit andauernde technische Entwicklung ist die Röntgenbeugung zu einem einzigartigen Werkzeug geworden, um die Ladungsdichte in Kristallen abzubilden [361–363]. Die Zugänglichkeit von kurzwelligen Synchrotron-Röntgenquellen, die Verfügbarkeit von kommerziellen Geräten zur Durchführung von Tieftemperaturexperimenten, sowie die Einführung von Flächendetektoren haben alle dazu beigetragen, die erhaltene Datenqualität signifikant zu verbessern. Auch die Verfeinerung dieser Daten durch verbesserte Multipolmodelle hat erheblich dazu beigetragen, dass experimentell ermittelte Elektronendichten aus Röntgenbeugungsexperimenten von vergleichbarer [364] oder sogar besserer Qualität [365] sind als solche, die durch periodische *ab initio* Ansätze berechnet worden sind.

Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM)

Mit der Absicht ein allgemein gültiges Modell zur Interpretation zu schaffen, führten R. F. W. BADER ET AL. im Rahmen der QTAIM [366] die Theorie dynamischer Systeme zur Analyse der Elektronendichteverteilung ein. Diese mathematische Theorie ermöglicht die Aufteilung des Raumes in angrenzende Volumina. Dabei wird sie auf das Gradientenfeld einer lokalen Funktion der Ortsvariablen \mathbf{r} , der sog. Potenzialfunktion angewandt,

welche die gesamte chemische Information beinhaltet. BADER zeigte, dass das Gradientenfeld der Einelektronendichteverteilungsfunktion $\nabla\rho(\mathbf{r})$ die räumliche Aufteilung eines Moleküls in atomare Bassins ermöglicht, die durch Nullflussflächen begrenzt sind. Alternativ kann ein Atom auch durch seine Kernposition und das zugehörige Bassin definiert werden, mithilfe der am steilsten ansteigenden, selbiges Bassin durchdringenden Pfade im Skalarfeld der Elektronendichte, die am Kern enden. Diese Pfade, einschließlich jener, die keinen Kern als Senke enthalten, werden als Gradientenpfade (*gradient path*, GP) bezeichnet und unterteilen das Molekül oder den Kristall in disjunkte Subsysteme, die atomaren Bassins (Abb. 91). Jeder GP hat einen bestimmten Anfang und ein Ende, die notwendigerweise kritische Punkte (*critical point*, CP) der Dichte sind, also wo $\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0$ gilt.

Im Gegensatz zu allgemeinen Punkten, durch die per Definition nur ein GP verläuft, stellt ein CP entweder eine Quelle oder Senke von mehr als einem GP dar. Die CPs irgendeines skalaren Feldes werden durch die Angabe ihres Ranges r (Anzahl von Eigenwerten der Hesse-Matrix, die nicht Null sind), sowie ihrer Signatur s (Summe der Vorzeichen dieser Eigenwerte) als (r, s) klassifiziert. Für ein dreidimensionales Feld existieren somit vier Arten von CPs des Ranges 3: $(3, -3)$, $(3, -1)$, $(3, +1)$ und $(3, +3)$. Die $(3, -3)$ CPs stellen lokale Minima und die $(3, +3)$ CPs lokale Maxima dar, wohingegen die $(3, -1)$ und $(3, +1)$ CPs Sattelpunkte in einer bzw. zwei Richtungen sind. Für den Fall des Elektronendichtefeldes werden diese vier Arten von CPs den Kernen, den Käfigen, den Bindungen und den Ringen in der molekularen Struktur zugeordnet. Raumgruppensymmetrie schränkt die mögliche Lage und Art von CPs ein. Im Falle eines skalaren Feld, das im $(R)^3$ definiert ist, muss die Anzahl und Art der CPs das Topologiekriterium der Poincaré-Hopf-Beziehung erfüllen; für dreidimensional periodische Systeme gilt die analoge Morse-Relation.

Die QTAIM ist aber nicht nur ein Instrument zur Analyse der chemischen Bindung, sondern vielmehr eine vollwertige Theorie zur Definition der Grenzen eines Atoms im Realraum, die es ermöglicht, atomare Eigenschaften in Molekülen oder Kristallen zu bestimmen. Diese Theorie wird auch oft vereinfacht als AIM-Theorie bezeichnet. Es muss aber betont werden, dass die Definition eines atomaren Subsystems vollständig in der Quantenmechanik verankert ist und sich die Theorie auf Systeme in der Gasphase und der kondensierten Phasen anwenden lässt, ob molekulare Einheiten darin erkannt werden können oder nicht. Für weitere Einzelheiten bezüglich der Anwendung der QTAIM sei auf den Übersichtsartikel von C. GATTI verwiesen [368].

Die Elektronenlokalisierungsfunktion ELF

Dennoch beschreibt die Elektronendichte allein das Phänomen der chemischen Bindung nicht vollständig. Vor allem der Mechanismus der Elektronenpaarung – nach LEWIS das entscheidende Kriterium für eine Bindung – zusammen mit den Konsequenzen des Pauli-Prinzips sind schwierig darzustellen. Deshalb wurden neue, praktische Realraumfunktionen in der Quantenchemie definiert, von denen die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) [369] aufgrund ihrer Eigenschaft, einfach verständliche und anschauliche Bilder der chemischen Bindung in Molekülen und Festkörpern zu liefern, am weitesten Verbreitung gefunden hat [368, 370, 371].

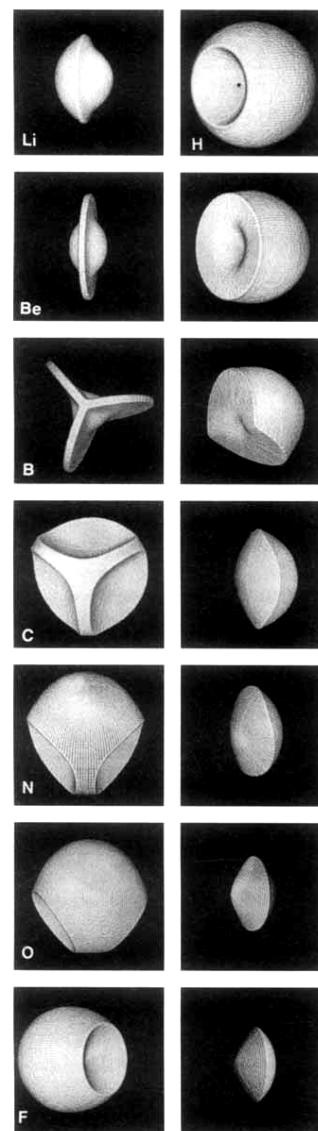


Abb. 91: Atomare Bassins aus der Elektronendichte der Elementhydride der 2. Periode [367].

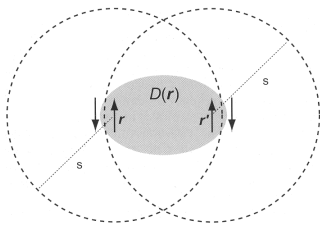


Abb. 92: Schematische Darstellung der Paarwahrscheinlichkeitsdichte zweier Elektronen gleichen Spins (grau) und ihr Bezug zur „Lokalisierung“ von Elektronenpaaren [377].

Dabei verwendet der ELF-Ansatz die selbe Methode zur Partitionierung des Raumes, versucht aber die konzeptionellen Grenzen der alleinigen topologischen Analyse der Elektronendichte zu überwinden. Trotz ihrer allgemeinen und unmittelbaren Beschreibung durch zahlreiche Arten der grafischen Darstellung [370–373] ist ein tieferes physikalisches Verständnis der ELF nicht trivial und im Rahmen von wenigen Aspekten immer noch Gegenstand gegenwärtiger Untersuchungen und Diskussionen [374, 375]. Für die Diskussion von gängigen Missverständnissen im Zusammenhang mit der Interpretation der ELF sei auf die einschlägige Literatur verwiesen [368, 371, 376].

Zentral im Umgang mit der ELF ist ihre physikalische Bedeutung [368, 370, 371, 374, 375]. Die ELF kann auf viele verschiedene Arten interpretiert werden, die aber alle indirekt mit dem Pauli-Prinzip verknüpft sind. Im Falle der Anwendung eines Ein-Determinanten-Ansatzes der Wellenfunktion können diese Interpretationen auf einen eindeutigen mathematischen Ausdruck zurückgeführt werden, während darüber hinaus die Definition der ELF nicht eindeutig ist. Die ELF $\eta(\mathbf{r})$ hat die allgemeine Formel

$$\eta(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + \chi(\mathbf{r})^2} \quad (5)$$

wobei $\chi(\mathbf{r})$ der relevante Kern der ELF ist, während der restliche Ausdruck nur für die Normierung der ELF auf Werte im Intervall von 0 bis 1 verantwortlich ist. In der ursprünglichen Definition von A. D. BECKE und K. E. EDGEcombe [369] entspricht der Kern $\chi_{BE}(\mathbf{r}) = D(\mathbf{r})/D_h(\mathbf{r})$, wobei $D(\mathbf{r})$ die Krümmung der sphärisch gemittelten bedingten Paarwahrscheinlichkeitsverteilung für zwei Elektronen gleichen Spins und $D_h(\mathbf{r})$ die entsprechende Größe für das homogene freie Elektronengas darstellen. Die Paarwahrscheinlichkeit $P_{cond}^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}, s)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Elektron im Abstand s von einem anderen Elektron gleichen Spins am Ort \mathbf{r} zu finden. Für kleine s lässt sich dieser Ausdruck in einer Taylorreihe entwickeln, wobei die Paarwahrscheinlichkeit für $s = 0$ aufgrund des Pauli-Prinzips verschwindet. Je kleiner $D(\mathbf{r})$ ist und somit auch $P_{cond}^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}, s)$, desto größer ist die Pauli-Abstoßung zweier Elektronen gleichen Spins und umso höher ist die „Elektronenlokalisierung“ (Abb. 92). Die ELF aber ist im Gegensatz zu $D(\mathbf{r})$ nur ein relatives Maß dieser „Lokalisierung“ in Bezug auf die selbe Quantität im homogenen Elektronengas.

A. SAVIN ET AL. [378] zeigten, dass man für geschlossenschalige Systeme bei Betrachtung der zusätzlichen kinetischen Energie aufgrund der Umverteilung der Elektronen wegen des Pauli-Prinzips zu einem Ausdruck für die ELF kommen kann, der formal identisch mit dem von BECKE und EDGEcombe ist. Der Vorteil der Formel von SAVIN ist der Bezug auf die kinetische Energiedichte, die einfach aus der Dichtematrix jeder quantenchemischen Rechnung ermittelt werden kann. Für sich alleine zeigen die einzelnen Terme des ELF-Kerns nicht die erwünschte Raumstruktur [379]. Erst durch die zugegebenermaßen willkürliche Festlegung des Elektronengases als Referenzsystem und der Division der beiden absoluten Größen für die „Lokalisation“ erlangt die ELF die Schalenform, die man aus der Atomtheorie kennt. Dies ist auch als größter Kritikpunkt der ELF anzuführen. Leider verliert man bei dem Versuch, mehr chemische Erkenntnis zu erlangen, auch unmittelbare physikalische Signifikanz. In letzter Zeit hat sich herausgestellt, dass es möglich ist ein Maß der „Lokalisierung“ zu definieren, der sog.

Elektronenlokalisierbarkeitsindikator (ELI), welcher die ELF-Formeln im Falle von Ein-Determinanten-Wellenfunktionen (HF und DFT) reproduziert, ohne sich jedoch auf das homogene Elektronengas zu beziehen [375]. Diese Neudefinition hat außerdem den Vorteil, dass sie unmittelbar für korrelierte Wellenfunktionen erweitert werden kann [380–386].

EINE TOPOLOGISCHE ANALYSE der ELF kann durch die Einführung eines Gradientenfeldes $\nabla\eta(\mathbf{r})$ analog dem in der QTAIM verwendeten Formalismus durchgeführt werden [387]. Dabei erfolgt die Einteilung des Raumes in Bassins um die Attraktoren (Kritische Punkte) der Gradientenpfade in der ELF (Abb. 93). Zum einen ergeben sich Kernbassins $C(X)$, welche um die Kerne X ($Z \geq 2$) angeordnet sind, zum anderen Valenzbassins V , die von den Valenzschalen verschiedener Atome geteilt werden. Letztere werden nach ihrer synaptischen Ordnung, d. h. nach der Anzahl der atomaren Valenzschalen zu denen sie gehören, charakterisiert. Hierbei entsprechen die Form und die Art der Valenzbassins dem Lewis-Modell, genauer gesagt die monosynaptischen Valenzbassins $V(X)$ den freien Elektronenpaaren, die disynaptischen Valenzbassins $V(X,Y)$ den Zweizentrenbindungen, die trisynaptischen Valenzbassins $V(X,Y,Z)$ den Dreizentrenbindungen, etc.

Zum Zweck der grafischen Darstellung werden häufig sog. Isoflächen der ELF im dreidimensionalen Raum aufgetragen. Um eine Hierarchie unter den so erhaltenen Lokalisationsorten $\eta(\mathbf{r}) = f$ zu erhalten, werden diese in reduzible und irreduzible Lokalisationsdomänen eingeteilt. Reduzible Domänen enthalten mehr als einen Attraktor. Erhöht man den Wert der Isofläche f , teilen sich die reduzierbaren Domänen in mehrere kleinere Domänen auf, die weniger Attraktoren beinhalten als die Ausgangsdomäne. Befindet sich schließlich nur noch ein Attraktor in der Domäne, ist sie somit irreduzibel. Die Reduktion der Lokalisierungsdomänen und somit ihre hierarchische Gliederung kann anhand eines Gabeldiagramms veranschaulicht werden [372, 373, 388].

Im Folgenden soll eine typische Vorgehensweise bei Analyse der chemischen Bindung im Rahmen des ELF-Konzeptes an den Beispielen der Kohlenwasserstoffe Ethan, Ethen und Ethin sowie am Distickstoffmolekül veranschaulicht werden. Abb. 94 zeigt die irreduziblen Lokalisationsdomänen im C_2H_6 -Molekül. Deutlich sind die insgesamt 6 protonierten disynaptischen Valenzbassins $V_i(C,H)$ ($i = 1 - 6$) zu erkennen. Die C-C-Einfachbindung besteht aus einem disynaptischen Valenzbassin $V(C,C)$ zwischen den beiden Kernbassins $C(C)$ der Kohlenstoffatome. Im Vergleich dazu zeigt die ELF des C_2H_4 -Moleküls wesentliche Unterschiede (Abb. 95). Man erkennt wieder sofort die 4 C-H-Bindungen, welche als protonierte disynaptische Bassins $V_i(C,H)$ ($i = 1 - 6$) auftreten. Allerdings fällt auf, dass die C-C-Doppelbindung aus 2 disynaptischen Bassins $V_j(C,C)$ ($j = 1,2$) oberhalb und unterhalb der Molekülebene besteht. Im C_2H_2 dagegen zeigt die ELF für die C-C-Dreifachbindung ein disynaptisches Valenzbassin $V(C,C)$, dessen Attraktor innerhalb einer torusförmigen Lokalisationsdomäne liegt (Abb. 96). Eine ganz ähnliche Erscheinungsform der Lokalisationsdomänen findet man in der ELF des N_2 -Moleküls. Auch hier wird die N-N-Bindung durch ein disynaptisches Valenzbassin $V(N,N)$ repräsentiert. An den beiden Stickstoffatomen sind zudem 2 monosynaptische Valenzbassins $V_i(N)$ ($i = 1,2$) lokalisiert, die ebenfalls rotationssymmetrisch ausgebildet sind und welche die freien Elektronenpaare widerspiegeln (Abb. 97).

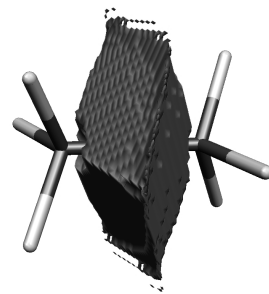


Abb. 93: Disynaptisches Bindungsbassin $V(C,C)$ der ELF von C_2H_6 .

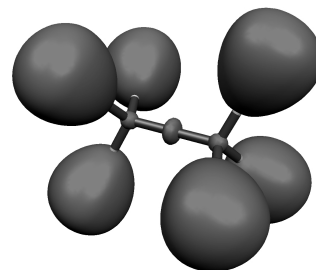


Abb. 94: Lokalisationsdomänen der ELF von C_2H_6 mit $\eta(\mathbf{r}) = 0.95$.

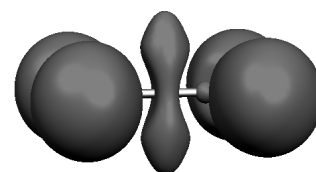


Abb. 95: Lokalisationsdomänen der ELF von C_2H_4 mit $\eta(\mathbf{r}) = 0.78$.

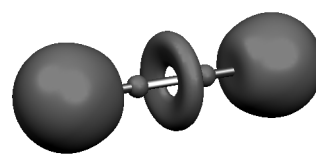


Abb. 96: Lokalisationsdomänen der ELF von C_2H_2 mit $\eta(\mathbf{r}) = 0.95$.

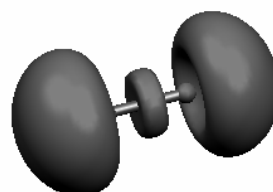


Abb. 97: Lokalisationsdomänen der ELF von N_2 mit $\eta(\mathbf{r}) = 0.80$.

Um die Bindung mithilfe der ELF mehr quantitativ betrachten zu können, kann die Elektronendichteverteilung über ein Bassinvolumen integriert werden. Aus dieser Integration erhält man die Elektronenpopulation der Bassins und deren Varianz σ^2 . Die Angabe der Varianz ist wichtig, da die Bassinpopulation und deren Standardabweichungen keine Observablen im Sinne der Quantenmechanik sind [389]. Eine höhere Varianz der Elektronenpopulation im Bassin zeigt eine stärkere Delokalisation der Elektronen an, was mithilfe der Kovarianzmatrix quantifiziert werden kann. Sie gibt an, zwischen welchen Bassins mehr oder weniger Delokalisation stattfindet. Bei der Population handelt es sich also um eine Wahrscheinlichkeitsangabe, denn Elektronen sind stets über den gesamten zur Verfügung stehenden Raum delokalisiert.

Bassin	Pop	σ^2
$2 \times C(C)$	2.09	0.25
$6 \times V(C,H)$	2.00	0.61
$1 \times V(C,C)$	1.84	0.94

Tab. 36: Populationsanalyse der ELF-Bassins von Ethan.

Nach dem Lewis- oder VB-Modell erfolgt die Bindung im Ethan aus einer C-C-Einfachbindung zwischen zwei sp^3 -hybridisierten CH_3 -Fragmenten. Die Kernbassins der Kohlenstoffatome $C(C)$ sind jeweils von 2.09 Elektronen (Varianz 0.25) populierte. Dieser Befund entspricht der Erwartung von 2 Elektronen als Rumpfelektronen pro C-Atom. Die Population ist etwas höher als zwei, was durch eine Delokalisation der Elektronen über die angrenzenden protonierten disynaptischen Valenzbassins $V(C,H)$ und die beiden disynaptischen Valenzbassins $V(C,C)$ erklärt und aus den jeweiligen Elementen der Kovarianzmatrix erkannt werden kann. Die 6 protonierten disynaptischen Valenzbassins $V(C,H)$ haben je eine Population von 2.00 Elektronen (Varianz 0.61). Man findet also das, was man als C-H-Einfachbindung bezeichnen würde. Das disynaptische Valenzbassin $V(C,C)$ hat mit einer Besetzung von 1.84 Elektronen (Varianz 0.94) etwas weniger als man das für eine C-C-Einfachbindung im Lewis-Modell erwarten würde. Eine Analyse der Kovarianzen weist auf eine Delokalisation zwischen dem Bindungsbassin $V(C,C)$ und den umgebenden Valenzbassins $V(C,H)$ und Kernbassins $C(C)$ hin (Tab. 36).

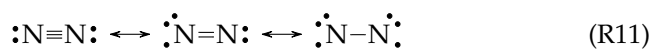
Bassin	Pop	σ^2
$2 \times C(C)$	2.10	0.26
$4 \times V(C,H)$	2.11	0.65
$2 \times V(C,C)$	1.67	0.94

Tab. 37: Populationsanalyse der ELF-Bassins von Ethen.

Im Ethen erwartet man nach den gängigen bindungstheoretischen Modellen eine C-C-Doppelbindung (eine σ - und eine π -Bindung) zwischen zwei sp^2 -hybridisierten CH_2 -Baueinheiten. Die Kernbassins der Kohlenstoffatome $C(C)$ sind jeweils von 2.10 Elektronen (Varianz 0.26) besetzt. Wiederum ist die erhöhte Population gegenüber einer gefüllten $1s$ -Schale auf die Delokalisation der Elektronen über die angrenzenden protonierten disynaptischen Valenzbassins $V(C,H)$ und das disynaptische Valenzbassin $V(C,C)$ zurückzuführen. Die 4 protonierten disynaptischen Valenzbassins $V(C,H)$ haben je eine Population von 2.11 Elektronen (Varianz 0.65) entsprechend einer C-H-Einfachbindung. Interessant ist die Betrachtung der beiden disynaptischen Valenzbassins $V(C,C)$, die man der C-C-Doppelbindung zuordnet. Man würde erwarten, dass jedes der beiden Bassins mit 2 Elektronen populierte ist. Da aber schon sowohl die Kern- als auch die protonierten disynaptischen Valenzbassins mit mehr als 2 Elektronen besetzt sind, muss die Population der $V(C,C)$ kleiner sein. Die Population der $V(C,C)$ beträgt je 1.67 Elektronen (Varianz 0.96). Wie die Kovarianzmatrix zeigt, findet am meisten Delokalisation zwischen den beiden disynaptischen Valenzbassins $V(C,C)$ statt, dann zwischen den $V(C,C)$ und $V(C,H)$ und am wenigsten zwischen den $V(C,C)$ und den Kernbassins $C(C)$. Die strikte Betrachtung der Doppelbindung als zwei $2z2e$ -Bindungen wird demzufolge vom ELF-Modell nicht unterstützt. Die zentrale C-C-Doppelbindung beinhaltet lediglich 3.24 Elektronen (Tab. 37).

Im Falle des Ethins sind die Kernbassins der Kohlenstoffatome erwartungsgemäß mit 2.09 Elektronen populiert (Varianz 0.26). Die Besetzung der protonierten disynaptischen Valenzbassins $V(C,H)$ beträgt 2.38 Elektronen (Varianz 0.72). Das disynaptische Valenzbassin $V(C,C)$ ist von 5.04 Elektronen (Varianz 1.40) populiert, was die Erwartung von sechs Elektronen für eine Dreifachbindung verfehlt. Die Kovarianzmatrix zeigt, dass diese Elektronen v. a. über die protonierten disynaptischen Bassins $V(C,H)$ delokalisiert sind und somit die Population des $V(C,C)$ verringern (Tab. 38).

Bei der Betrachtung des N_2 -Moleküls im Rahmen des ELF-Modells wird der Einfluss von freien Elektronenpaaren auf die chemische Bindung deutlich. Während die Population der Kernbassins $C(N)$ durch 2.12 Elektronen (Varianz 0.29) mit denen der Kohlenwasserstoffe vergleichbar ist, zeigen die Valenzbassins ein völlig anderes Bild. Die Populationen des Bindungsbassins $V(N,N)$ mit 2.56 Elektronen (Varianz 1.27) und der beiden monosynaptischen Valenzbassins $V(N)$ mit 3.56 Elektronen (Varianz 1.27) sind weit entfernt von den erwarteten Werten einer N-N-Dreifachbindung zwischen zwei sp -hybridisierten N-Atomen und je einem freien Elektronenpaar. (Tab. 39). Grund dafür ist die aus der Kovarianzanalyse hervorgehende starke Delokalisation zwischen den Elektronen des disynaptischen Bassins $V(N,N)$ und der beiden monosynaptischen Valenzbassins. Dieser Beitrag der freien Elektronenpaare zur Bindung zwischen den N-Atomen wird auch durch die Formulierung geeigneter Mesomerieformeln nach LEWIS deutlich (Rkt. 11).



Die Bedeutung der freien Elektronenpaare für das Verständnis der chemischen Bindung zeigen auch Studien zur Aromatizität der cyclischen Pnicogenide Pn_4^{2-} und Pn_5^- ($Pn = P, As$) [291, 293]. Im Gegensatz zu aromatischen Kohlenwasserstoffen findet man in den schwereren Ringmolekülen hohe Populationen und Varianzen für die monosynaptischen Valenzbassins $V(Pn)$, welche den freien Elektronenpaaren zugeordnet werden, während die disynaptischen Valenzbassins $V(Pn,Pn)$ überraschenderweise die Charakteristika einer Einfachbindung aufweisen. Um diese Besonderheit der Aromatizität solcher Spezies zu unterstreichen, wurde die Bezeichnung „Aromatizität der freien Elektronenpaare“ vorgeschlagen [390].

Zielsetzung

Um tiefere Erkenntnisse über gemischte Clusteranionen der Gruppen 15 und 16 zu gewinnen, werden quantenchemische Rechnungen durchgeführt, die Aufschluss über prinzipielle Stabilitäten, strukturelle Parameter und Bindungssituationen in den Hauptgruppenverbindungen geben sollen. Basierend auf der ELF-Theorie soll die chemische Bindung in molekularen Chalkogenidoarsenaten charakterisiert werden. Dabei liegt besonderer Schwerpunkt auf Untersuchungen der Bindungssituation innerhalb jener Spezies, welche eine hohe Anzahl an intramolekularen Wechselwirkungen aufweisen. Diese können nämlich nicht nur aufgrund ihrer geometrischen Parameter charakterisiert werden. Weiterhin sollen die Rechnungen das bereits durch solche Analysen bearbeitete Feld der homoatomaren Cluster der Gruppe 14 und 15 erweitern und Unterschiede sowie Gemeinsamkeiten dieser Verbindungsklassen unterstreichen.

Bassin	Pop	σ^2
$2 \times C(C)$	2.09	0.26
$2 \times V(C,H)$	2.38	0.72
$1 \times V(C,C)$	5.04	1.40

Tab. 38: Populationsanalyse der ELF-Bassins von Ethin.

Bassin	Pop	σ^2
$2 \times C(N)$	2.12	0.29
$1 \times V(N,N)$	2.56	1.27
$2 \times V(N)$	3.56	1.27

Tab. 39: Populationsanalyse der ELF-Bassins von N_2 .

Programmpakete & Methoden

Die DFT-Berechnungen in dieser Arbeit werden alle mit dem Programmpaket TURBOMOLE [391] unter Verwendung des Becke-Perdew-86-Funktional (BP86) [392, 393] durchgeführt. Dabei finden für alle Atomsorten *Triple Zeta* Basissätze vom Typ def2-TZVPP [394, 395] unter Berücksichtigung aller Elektronen und mit zusätzlichen Sätzen von Polarisationsfunktionen Anwendung, um die relativ diffuse und inhomogene Elektronenverteilung in den betrachteten ionischen Spezies besser zu beschreiben. Für die Entwicklung der Coulomb-Matrix im Rahmen der RI-Approximation werden entsprechende Auxiliärbasissätze [396] von gleicher Qualität verwendet. Als Ausgangspunkt der Geometrieoptimierungen dienen die aus Kristallstrukturdaten erhaltenen Strukturparameter der jeweiligen Spezies, wobei stets versucht werden sollte, die höchst mögliche Punktsymmetrie für die Rechnungen zu erhalten. In manchen Fällen ist eine vorausgehende Kraftfeld-Strukturoptimierung (UFF) sinnvoll, deren analytische Hessematrix als Start für die Standard-Optimierung genutzt werden kann und dadurch den Rechenaufwand etwa um die Hälfte reduziert. Die standardmäßige Optimierungsroutine läuft als Suche von stationären Punkten auf der Potenzialhyperfläche nach einer quasi-Newton-Raphson-Methode ab, wobei die voreingestellten Konvergenzkriterien auf $1 \times 10^{-8} E_h$ für die Gesamtenergie und $1 \times 10^{-4} a_0$ für die Norm der kartesischen Gradientenmatrix erhöht werden. Anschließend werden die harmonischen Schwingungsfrequenzen analytisch berechnet. Eine Analyse der resultierenden Hesse-Matrix bzgl. des Auftretens imaginärer Eigenwerte gibt Aufschluss über die Lokalität des auf der Potenzialhyperfläche gefundenen Energieminimums.

Nach sorgfältigen Vergleichen an einigen Beispielrechnungen wird zugunsten von Rechenzeit auf die Anwendung des in TURBOMOLE implementierten *Conductor-like Screening Model* (COSMO) [397], einem *Continuum Solvation Model* (CSM) verzichtet. Im Falle höher geladener anionischer Systeme ist deren Behandlung mittels quantenchemischer Ansätze in der Gasphase eigentlich nicht zulässig. Anhand der positiven Energieeigenwerte der höchsten besetzten Molekülorbitale ist erkennbar, dass solche hochgeladenen Spezies in der Gasphase erwartungsgemäß instabil bzgl. der Abgabe von Elektronen ins Vakuum sind. Allein in Anwesenheit von Gegenionen im Kristall oder eines dielektrischen Mediums bei der Solvation, welche die Coulomb-Abstoßung verringern bzw. kompensieren, sind höher geladene Anionen existent. Ein Befund, der sich auch ganz leicht aus den Elektronenaffinitäten ablesen lässt. Unter aufmerksamer Beobachtung der Konvergenzkriterien und Eigenwerte charakteristischer Observablen kann jedoch darüber hinweg gesehen werden, zumal die Charakteristika der zu diskutierenden ELF-Topologie nach bisheriger Erfahrung nicht vom verwendeten Solvationsmodell abhängen.

Die Berechnung der Elektronendichteverteilung und ELF aus der Wellenfunktion erfolgt mit dem Programm DGrid [398]. Dabei wird für die Rasterung durchgehend eine Schrittweite von 0.1 \AA oder kleiner eingesetzt. Anschließend folgt die topologische Analyse der ELF und Integration der Elektronendichte über die Volumina der ELF-Bassins.

Zur Visualisierung dienen die Programme (GUIs) MOLDEN [399] und Gabedit [400]. Die grafische Darstellung der ELF erfolgt in Form von Isoflächen mittels des Programms Molekel [401].

ELF-Analyse clusterförmiger Chalkogenidoarsenate

Durch die Berechnung der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) und deren topologischer Analyse sowie einer anschließenden Populationsanalyse der resultierenden ELF-Bassins wird versucht, ein tieferes Verständnis der chemischen Bindung, der Rolle der freien Elektronenpaare und der Bindungsordnung in ausgewählten Beispielen gemischter Gruppe 15/16 Clusteranionen zu erreichen. Als Ausgangspunkt sollen zum einen die Polyarsenide As_7^{3-} und As_{11}^{3-} zum anderen die einfachen Thioarsenatanionen AsS_4^{3-} , AsS_3^{3-} , $\text{As}_2\text{S}_4^{2-}$ und $\text{cyclo-As}_3\text{S}_6^{3-}$ dienen. Ein weiterer Vergleich mit dem neutralen As_4S_4 -Molekül im Realgar zeigt den Einfluss der Ionenladung auf die chemische Bindung in den anionischen Clustern.

Das As_4S_4 -Molekül im Realgar bietet einen guten Startpunkt für vergleichende Betrachtungen im Rahmen einer ELF-Analyse, da es die einfachste gemischte Clusterspezies mit As-As-Bindung darstellt. Dazu wird eine Strukturoptimierung zum globalen Minimum in D_{2d} -Symmetrie durchgeführt, die gute Übereinstimmung mit den aus Kristallstrukturbestimmungen ermittelten Bindungslängen und -winkeln liefert. Die Isoflächen der ELF sind in Abb. 98 dargestellt; die Populationsanalyse der Bassins ist in Tab. 40 zusammengefasst. Die Population der Kernbassins C(S) und C(As) ergibt wie zu erwarten etwa 10 Elektronen für S bzw. 28 Elektronen für As. Für die Population der beiden disynaptischen Valenzbassins $V(\text{As},\text{As})$ findet man 1.88 Elektronen (Varianz 1.09) und für $V(\text{As},\text{S})$ 1.65 Elektronen (Varianz 1.02). Die Besetzung der monosynaptischen Valenzbassins an den As-Atomen $V(\text{As})$ beträgt 2.23 Elektronen (Varianz 1.03); in den aufgrund der Symmetrie zwar unabhängigen $V(\text{S})$ ist die Besetzung mit 2.25 Elektronen (Varianz 1.08) gleich. Dies verwundert zunächst, da für die elektronegativeren S-Atome eine dementsprechend höhere Besetzung der monosynaptischen Bassins zu erwarten wäre. Die Elektronegativitätsdifferenz zeigt sich aber deutlich in der Besetzung der disynaptischen Bassins. Während die As-As-Bindung durch ein Bassin repräsentiert wird, das fast die erwarteten 2 Elektronen liefert, sind die $V(\text{As},\text{S})$ wesentlich weniger populiert. Hauptgrund ist die Delokalisation über die freien Elektronenpaare am As und S entsprechend der Kovarianzen mit $V(\text{As})$ und $V(\text{S})$. Da pro S-Atom 2 freie Elektronenpaare zur Verfügung stehen, ist dieser Effekt bei der Betrachtung der einzelnen Populationszahlen verschleiert.

Ein weiterer Eckpunkt der vergleichenden Betrachtungen ist das Tetra-thioarsenat(V)-Anion. Tab. 41 enthält die Populationsanalyse des AsS_4^{3-} ; Abb. 99 zeigt die Isoflächendarstellung der ELF. Die Bindungslängen der in der Punktgruppe T_d optimierten Struktur sind den experimentell bestimmten sehr ähnlich. Die 4 disynaptischen Valenzbassins $V(\text{As},\text{S})$ sind hier mit 1.53 Elektronen (Varianz 1.04) deutlich weniger populiert als im Realgar. An den S-Atomen befinden sich je 3 monosynaptische Valenzbassins $V(\text{S})$, die mit je 2.14 Elektronen (Varianz 1.11) besetzt sind. Die Kovarianzmatrix weist zwar auf eine Delokalisation der Elektronen über diese beiden Bassingruppen hin, jedoch lässt die niedrige Besetzung der Bindungsbassins eher auf eine Bindungsordnung von 1 als auf eine Doppelbindung schließen. Somit wird eine Betrachtung der As-S-Bindungen im AsS_4^{3-} als partielle Mehrfachbindung durch die ELF-Analyse nicht unterstützt. Vielmehr liefern ionische Formulierungen im Sinne von $\text{As(V)}\text{-S(II)}$ entscheidendere Beiträge zum Verständnis der Bindung.

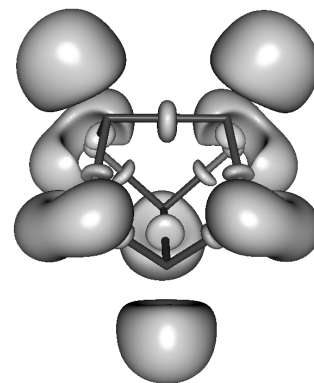


Abb. 98: Isoflächen der ELF von As_4S_4 mit $\eta(r) = 0.84$.

Bassin	Pop	σ^2
C(S)×4	10.05	0.49
C(As)×4	27.96	0.97
$V(\text{As},\text{S})\times 8$	1.65	1.02
$V(\text{As},\text{As})\times 2$	1.88	1.09
$V(\text{S})\times 8$	2.25	1.08
$V(\text{As})\times 4$	2.23	1.03

Tab. 40: Populationsanalyse der ELF-Bassins von Realgar As_4S_4 .

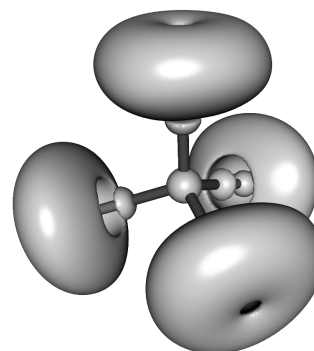


Abb. 99: Isoflächen der ELF von AsS_4^{3-} mit $\eta(r) = 0.75$.

Bassin	Pop	σ^2
C(S)×4	10.05	0.52
C(As)×1	27.93	1.03
$V(\text{As},\text{S})\times 4$	1.53	1.04
$V(\text{S})\times 12$	2.14	1.11

Tab. 41: Populationsanalyse der ELF-Bassins von AsS_4^{3-} .

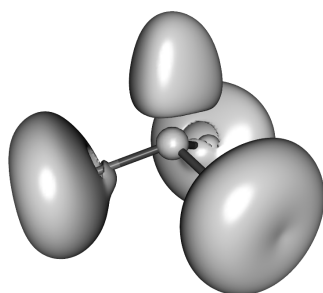


Abb. 100: Isoflächen der ELF von AsS_3^{3-} mit $\eta(r) = 0.76$.

Bassin	Pop	σ^2
$\text{C(S)} \times 3$	10.05	0.51
$\text{C(As)} \times 1$	27.89	1.05
$\text{V(As,S)} \times 3$	1.14	0.83
$\text{V(As)} \times 1$	2.43	1.33
$\text{V}_i(\text{S}) \times 3$	2.77	1.31
$\text{V}_j(\text{S}) \times 6$	1.96	1.07

Tab. 42: Populationsanalyse der ELF-Bassins von AsS_3^{3-} .

Bassin	Pop	σ^2
$\text{C(S)} \times 4$	10.05	0.52
$\text{C(As)} \times 2$	27.89	1.06
$\text{V}_n(\text{As,S}) \times 4$	1.15	0.83
$\text{V}_x(\text{As,S}) \times 2$	1.47	1.01
$\text{V(As)} \times 2$	2.51	1.36
$\text{V}_n(\text{S}) \times 4$	2.70	1.30
$\text{V}_x(\text{S}) \times 4$	3.15	1.42

Tab. 43: Populationsanalyse der ELF-Bassins von $\text{cis-As}_2\text{S}_4^{2-}$.

Bassin	Pop	σ^2
$\text{C(S)} \times 4$	10.05	0.52
$\text{C(As)} \times 2$	27.89	1.06
$\text{V}_n(\text{As,S}) \times 4$	1.16	0.84
$\text{V}_x(\text{As,S}) \times 2$	1.46	1.00
$\text{V(As)} \times 2$	2.46	1.35
$\text{V}_n(\text{S}) \times 4$	2.72	1.28
$\text{V}_x(\text{S}) \times 4$	3.14	1.42

Tab. 44: Populationsanalyse der ELF-Bassins von $\text{trans-As}_2\text{S}_4^{2-}$.

Um den Einfluss des Kondensationsgrades auf die chemische Bindung zu untersuchen, werden im Folgenden die ELF des einkernigen AsS_3^{3-} sowie der oligomeren Anionen $\text{As}_2\text{S}_4^{2-}$ und $\text{cyclo-As}_3\text{S}_6^{3-}$ analysiert.

In Abb. 100 sind die ELF-Isoflächen des Trithioarsenat(III)-Anions dargestellt; Tab. 42 fasst die Ergebnisse der Populationsanalyse zusammen. Die strukturellen Parameter des in der Punktgruppe C_{3v} optimierten globalen Minimums sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten aus Kristallstrukturanalysen. Wieder findet man für die Kernbassins von S und As die erwarteten Besetzungen einer vollen [Ne]- bzw. [Ar] $3d^{10}$ -Schale. Die 3 disynaptischen Valenzbassins V(As,S) sind mit 1.14 Elektronen (Varianz 0.83) deutlich geringer populiert, als man das für eine Einfachbindung im Lewis-Modell vorhersagen würde. Dies lässt sich auf eine starke Delokalisation zwischen diesen Bassins und je 3 monosynaptischen Bassins $\text{V}_i(\text{S})$ zurückführen, welche mit 2.77 Elektronen (Varianz 1.31) merklich höher populiert sind als die restlichen 6 $\text{V}_j(\text{As})$ mit 1.96 Elektronen (Varianz 1.07), die aus Symmetriegründen nicht äquivalent zu Ersteren sind. Die Besetzung des monosynaptischen Valenzbassins V(As) mit 2.43 Elektronen (Varianz 1.33) liegt etwas höher als im Realgar, wobei die Varianz im AsS_3^{3-} signifikant größer ist. Auch hier zeigt sich, dass ein partieller Mehrfachbindungscharakter der As-S-Bindung als Grund für die Bindungsverkürzung anhand der ELF-Analyse nicht nachvollziehbar ist und vielmehr ionische Bindungsanteile eine Rolle spielen.

Als kondensierte Spezies sollen nun cis- und $\text{trans-As}_2\text{S}_4^{2-}$ untersucht werden. Dabei liegen in beiden Formen ein viergliedriger As_2S_2 -Ring vor, an dem 2 exoständige S-Atome gebunden sind. Beide aus der Literatur bekannte Isomere lassen sich in der Gasphase mit guter Übereinstimmung zu kristallografischen Daten in den Punktgruppe C_{2h} (cis-Form) bzw. C_s (trans-Form) optimieren. Dabei wird auch die abgewinkelte Anordnung des 4-Rings reproduziert. Die Energiebarriere zwischen cis- und $\text{trans-Konformation}$ berechnet sich mit $-3.44 \text{ kJ mol}^{-1}$ zugunsten der cis-Form .

Abb. 101 zeigt die Isoflächen der ELF; die Populationsanalysen sind in den Tabn. 43 und 44 zusammengefasst. Im Allgemeinen unterscheiden sich die Bassinbesetzungen der cis-Form nicht wesentlich von der trans-Form ; letztere weist aufgrund der niedrigen Symmetrie mehr unabhängige Bassingruppen auf, die aber im Rahmen dieser Betrachtungen gleich besetzt und somit in der Tabelle zusammengefasst sind. Die Populationen der Valenzbassins $\text{V}_n(\text{As,S})$ innerhalb des As_2S_4 -Ringes gleichen mit 1.15 Elektronen (Varianz 0.83) sehr genau der Situation im AsS_3^{3-} -Anion, ungeachtet der Konformation durch die exoständigen S-Atome. Ebenso vergleichbar sind die Besetzungen der monosynaptischen Bassins V(As) mit 2.46 Elektronen (Varianz 1.35) für die cis- und 2.51 Elektronen (Varianz 1.36) für die trans-Form . Wesentlich höher populiert sind dagegen die exoständigen disynaptischen Valenzbassins $\text{V}_x(\text{As,S})$ mit 1.47 Elektronen (Varianz 1.01) in beiden Substitutionsisomeren. Für diese erhöhte Population ist die Delokalisation zwischen diesen Bassins und den mit 3.15 Elektronen (Varianz 1.42) besetzten monosynaptischen Valenzbassins $\text{V}_x(\text{S})$ an den exoständigen S-Atomen verantwortlich. Im Gegensatz dazu verhalten sich die monosynaptischen Valenzbassins $\text{V}_n(\text{S})$ der S-Atome innerhalb des Ringes wieder analog zu den Bassins im einkernigen AsS_3^{3-} . Auch diese Beispiele zeigen also für die terminale As-S-Bindung keinen Doppelbindungscharakter im Rahmen der ELF-Analyse.

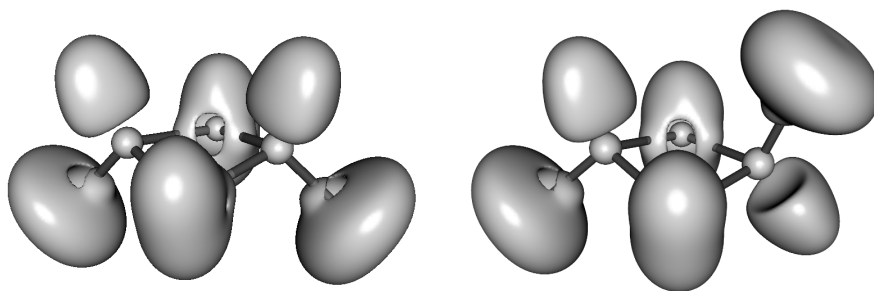


Abb. 101: Isoflächen der ELF von *cis*- und *trans*-As₂S₄²⁻ mit $\eta(\mathbf{r}) = 0.75$.

Charakteristisch für die Strukturchemie der kondensierten Thioarsenate ist das cyclische As₃S₆³⁻-Anion, dessen sesselförmige Konformation in vielen Verbindungen gefunden werden konnte.

In Abb. 102 ist die ELF des *cyclo*-As₃S₆³⁻-Anions in Form von Isoflächen dargestellt; Tab. 45 fasst die Ergebnisse der Populationsanalyse zusammen. Die strukturellen Parameter des in der Punktgruppe C_{3v} optimierten globalen Minimums sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten aus Kristallstrukturanalysen. Die disynaptischen Valenzbassins $V_n(\text{As},\text{S})$ innerhalb des As₃S₃-Ringes sind mit 1.25 Elektronen (Varianz 0.88) zwar immer noch unterbesetzt im Vergleich zu einer Einfachbindung im Lewis-Modell; im Vergleich zum AsS₃³⁻ weisen sie jedoch etwas erhöhte Populationen auf. Grund dafür ist ein höherer Delokalisationsbeitrag der monosynaptischen Bassins $V_{in}(\text{As},\text{S})$ mit 2.52 Elektronen (Varianz 1.24) und $V_{jn}(\text{As},\text{S})$ mit 2.73 Elektronen (Varianz 1.31) an den S-Atomen innerhalb des Ringes zu den disynaptischen $V_n(\text{As},\text{S})$ als das im *cis*- oder *trans*-As₂S₄²⁻ beobachtet werden kann. Im Gegensatz dazu lassen sich für die terminalen Bassins $V_x(\text{As},\text{S})$ mit 1.43 Elektronen (Varianz 0.99) ähnliche Werte wie im As₂S₄²⁻ finden. Der größte Beitrag zur Delokalisation in diesen Bassins resultiert aus den monosynaptischen Valenzbassins der entsprechenden S-Atome, wobei aus Gründen der Symmetrie 2 Sätze von Bassins $V_{i,jx}(\text{S})$ mit 1.63 Elektronen (Varianz 0.96) und 3.06 Elektronen (Varianz 1.39) auftreten. Für die monosynaptischen Bassins $V(\text{As})$ findet sich mit einer Population von 2.46 Elektronen (Varianz 1.34) ein vergleichbarer Wert für Thioarsenat(III)-Anionen.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich der Einfluss des Kondensationsgrades auf die elektronische Struktur bzw. chemische Bindung der Thioarsenat(III)-Anionen in den ELF-Analysen nur wenig bemerkbar macht. In den mehrkernigen Spezies steigt die Anzahl der möglichen Grenzformeln im Lewis-Modell, was sich anhand einer erhöhten Delokalisation unter den beteiligten Valenzbassins erkennen lässt. Die Beobachtung der verkürzten terminalen As-S-Abstände aufgrund eines merklichen Mehrfachbindungsanteils kann in diesem Rahmen nicht bestätigt werden. Vielmehr erhärtet sich durch die hier durchgeführten Analysen die These, dass für die Verkürzung zunehmend ionische Beiträge die entscheidende Rolle spielen. Wie zu erwarten hat die Kondensation ebenso keinen merklichen Einfluss auf die monosynaptischen Valenzbassins an den As-Atomen und somit am formalen Oxidationszustand. Eine eindeutige Zuweisung von Ladungen im Sinne des Lewis-Modells kann die ELF-Analyse nicht leisten.

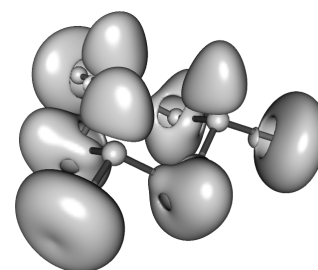


Abb. 102: Isoflächen der ELF von As₃S₆³⁻ mit $\eta(\mathbf{r}) = 0.76$.

Bassin	Pop	σ^2
C(S)×6	10.05	0.52
C(As)×3	27.89	1.06
$V_n(\text{As},\text{S})\times 6$	1.25	0.88
$V_x(\text{As},\text{S})\times 3$	1.43	0.99
$V(\text{As})\times 3$	2.46	1.34
$V_{in}(\text{S})\times 3$	2.52	1.24
$V_{jn}(\text{S})\times 3$	2.73	1.31
$V_{ix}(\text{S})\times 6$	1.63	0.96
$V_{jx}(\text{S})\times 3$	3.06	1.39

Tab. 45: Populationsanalyse der ELF-Bassins von *cyclo*-As₃S₆³⁻.

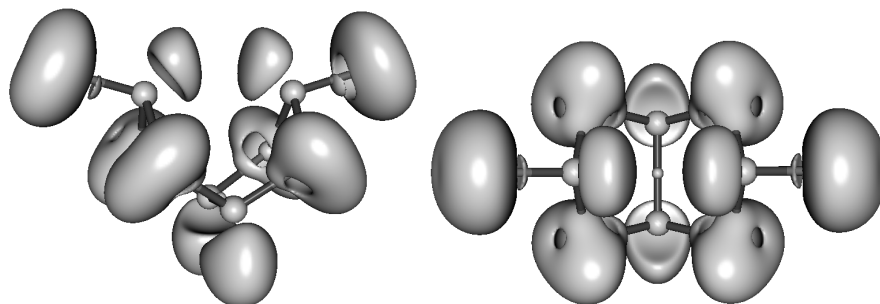


Abb. 103: Isoflächen der ELF von $\text{As}_4\text{S}_6^{2-}$ mit $\eta(\mathbf{r}) = 0.76$ in versch. orientierten Darstellungen.

Bassin	Pop	σ^2
$\text{C}(\text{S}) \times 6$	10.05	0.52
$\text{C}(\text{As}) \times 4$	27.88	1.08
$V_{2n}(\text{As}, \text{S}) \times 4$	1.37	0.93
$V_{3n}(\text{As}, \text{S}) \times 4$	1.19	0.85
$V_t(\text{As}, \text{S}) \times 2$	1.50	1.03
$V(\text{As}, \text{As}) \times 1$	1.81	1.18
$V_{in}(\text{S}) \times 4$	2.61	1.27
$V_{jn}(\text{S}) \times 4$	2.55	1.26
$V_{it}(\text{S}) \times 2$	3.10	1.41
$V_{jt}(\text{S}) \times 2$	3.15	1.44
$V_2(\text{As}) \times 2$	2.52	1.39
$V_3(\text{As}) \times 2$	2.51	1.37

Tab. 46: Populationsanalyse der ELF-Bassins von $\text{As}_4\text{S}_6^{2-}$.

Eng verwandt mit dem Realgar stellt das $\text{As}_4\text{S}_6^{2-}$ -Anion das einfachste Beispiel eines gemischten Gruppe 15/16 Clusterions dar, in dem As-As-Bindungen auftreten. Eine Strukturoptimierung zum globalen Minimum in C_{2v} -Symmetrie liefert gute Übereinstimmung mit den aus Kristallstrukturbestimmungen ermittelten Bindungslängen und -winkeln. Abb. 103 zeigt die Isoflächendarstellung der ELF; in Tab. 46 sind die Ergebnisse der Populationsanalyse zusammengefasst.

Diese Verwandtschaft zeigt sich auch in der ELF. Das disynaptische Valenzbassin $V(\text{As}, \text{As})$ hat mit 1.81 Elektronen (Varianz 1.18) eine etwas kleinere Population als das im Realgar der Fall ist. Grund dafür ist die stärkere Delokalisation der Elektronen hin zu den beiden monosynaptischen Valenzbassins $V_2(\text{As})$, welche mit 2.52 Elektronen (Varianz 1.39) höhere Werte aufweisen als im As_4S_4 . Die Besetzung der Valenzbassins für die As-S-Bindungen weichen noch stärker ab. Die disynaptischen Bassins $V_{3n}(\text{As}, \text{S})$ zwischen den formal dreiwertigen As- und den zweibindigen S-Atomen sind mit 1.19 Elektronen (Varianz 0.85) am wenigsten populiert. Es folgen die Valenzbassins $V_{2n}(\text{As}, \text{S})$ zwischen S- und den formal zweiwertigen As-Atomen, die mit 1.37 Elektronen (Varianz 0.93) etwas mehr besetzt sind. Am stärksten populiert sind die beiden Valenzbassins $V_t(\text{As}, \text{S})$ der terminalen As-S-Bindungen mit 1.50 Elektronen (Varianz 1.03). Die Populationen der As-S-Bindungen sind aber immer noch kleiner als im As_4S_4 . Ursache hierfür ist wiederum die stärkere Delokalisation zu den monosynaptischen Valenzbassins an den As- und S-Atomen. Hier sind zum einen die Bassins $V_3(\text{As})$ an den dreiwertigen As-Atomen zu nennen, die mit 2.51 Elektronen (Varianz 1.37) populiert sind, sowie die beiden Gruppen von je 4 Bassins $V_{in}(\text{S})$ und $V_{jn}(\text{S})$ an den 4 S-Atomen im Käfig, welche mit 2.61 Elektronen (Varianz 1.27) bzw. 2.55 Elektronen (Varianz 1.26) ähnlich hohe Population und Varianz besitzen. Die Bassins $V_{it}(\text{S})$ und $V_{jt}(\text{S})$ an den einbindigen S-Atomen, aus Symmetriegründen nicht äquivalent, weisen mit 3.10 Elektronen (Varianz 1.41) bzw. 3.15 Elektronen (Varianz 1.44) merklich höhere Populationswerte auf und tragen laut Kovarianzanalyse hauptsächlich zur Depopulation der angrenzenden terminalen As-S-Bindungs-bassins bei.

Insgesamt hat die formale Spaltung einer As-As-Bindung des As_4S_4 im dadurch generierten $\text{As}_4\text{S}_6^{2-}$ -Anion wesentlich mehr Auswirkungen auf das Gerüst aus As-S-Bindungen als auf die Bindungssituation an der verbleibenden As-As-Bindung. Diese Beobachtung entspricht zum Teil den Erwartungen, führt man die Elektronegativitätsdifferenz zwischen As und S als Hauptgrund an. Durch die isolierte Anordnung der As-As-Bindung im Clusteranion ist eine Relaxation der elektronischen Struktur nur ungünstig über heteroatomare As-S-Bindungen möglich.

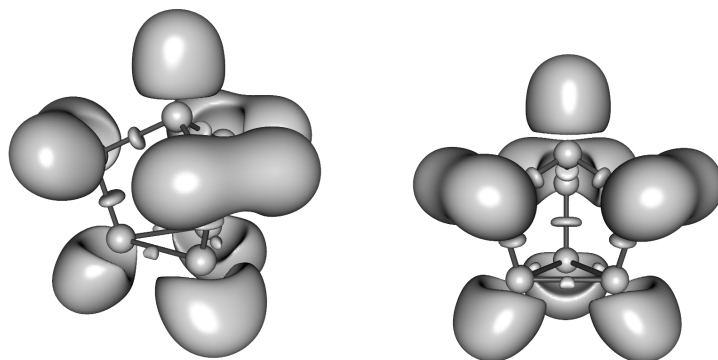


Abb. 104: Isoflächen der ELF von As_7^{3-} mit $\eta(\mathbf{r}) = 0.70$ in versch. orientierten Darstellungen.

Zu Vergleichszwecken sind in Tab. 47 die ELF-Populationsanalysen des Polyarsenidanions As_7^{3-} angegeben. Abb. 104 zeigt die ELF-Isoflächen. Die Details der chemischen Bindung in Polyarseniden wurden bereits durch F. KRAUS im Rahmen einer ELF-Analyse diskutiert [293, 390, 402]. Hier sollen lediglich die Ergebnisse mit den in dieser Arbeit benutzten Methoden und Programmpaketen vorgestellt werden. Die hier erhaltenen Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Analysen auf HF-Niveau und Basissätzen gleicher Qualität, wodurch eine Basis für Vergleiche mit gemischten Clusteranionen geschaffen ist.

STRUKTURCHEMISCH AUSSERGEWÖHNLICH ist das in dieser Arbeit vorgestellte As_7S_4^- -Anion, welches im Gegensatz zu den vielen Strukturmotiven der Thioarsenate als echtes Zintl-Anion verstanden werden kann (siehe Kap. 3 S. 56 ff.). Neben der Dominanz der As-As-Bindungen innerhalb des Clusterions fällt die ungewöhnliche pseudo-trigonal-bipyramidale Umgebung eines hypervalenten As-Atoms durch die Koordination zweier S-Atome ins Auge. Diese Beobachtungen machen eine quantenchemische Behandlung und eine Analyse der chemischen Bindung mithilfe der ELF besonders interessant, v. a. um die bisher auf diesem Wege erhaltenen Erkenntnisse über die Bindungssituationen in Thioarsenaten zu überprüfen.

Die Strukturoptimierung des As_7S_4^- -Anions in der Gasphase liefert ein globales Minimum in der Punktgruppe C_2 , d. h. eine Struktur mit symmetrisch koordiniertem, hypervalentem As-Atom. Dies ist unerwartet, da in beiden bisher charakterisierten Verbindungen mit diesem Anion die kristallografische Lagesymmetrie niedriger ist, wenn auch Pseudosymmetrie vorliegt. Folglich kann eine symmetrische Struktur als Grundzustand des Anions angenommen werden. Die asymmetrische Schwingungsmoden vom Charakter b am hypervalenten As-Atom hat eine Wellenzahl von 68.98 cm^{-1} und ist daher sehr weich im Vergleich zu den anderen Moden. Demzufolge rühren Verzerrungen des Anions in den untersuchten Kristallstrukturen entweder von Packungseffekten und Kationenkoordinationen her oder sind Resultate dynamischer Fehlordnung.

Abb. 105 zeigt die Ergebnisse einer NBO-Analyse [403] im As_7S_4^- -Anion. Obwohl im Lewis-Modell die formale negative Ladung dem hypervalenten As-Atom zugeordnet wird, stellt sich die wahre Ladungsverteilung viel homogener dar. Erwartungsgemäß liegt die negative Ladung aufgrund der höheren Elektronegativität auf den S-Atomen, während ihre Bindungspartner positiv geladen sind. Nur die beiden As-Atome, die im homoatomaren Clusterteil liegen, tragen ebenfalls einen kleinen Teil der negativen Ladung.

Bassin	Pop	σ^2
$C(\text{As}) \times 7$	27.86	1.09
$V_b(\text{As}, \text{As}) \times 3$	1.21	0.88
$V_n(\text{As}, \text{As}) \times 3$	1.68	1.11
$V_a(\text{As}, \text{As}) \times 3$	1.49	1.02
$V_a(\text{As}) \times 1$	2.70	1.44
$V_b(\text{As}) \times 3$	3.23	1.70
$V_n(\text{As}) \times 6$	2.23	1.27

Tab. 47: Populationsanalyse der ELF-Bassins von As_7^{3-} .

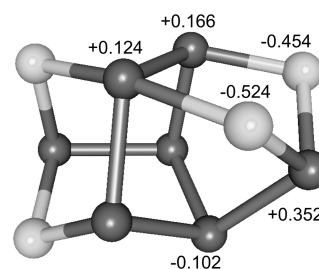
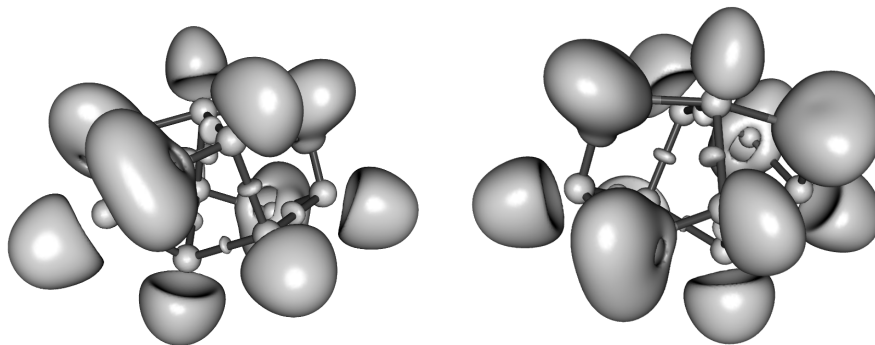


Abb. 105: Besetzung der Natural Atomic Orbitals von As_7S_4^- .

Abb. 106: Isoflächen der ELF von As_7S_4^- mit $\eta(\mathbf{r}) = 0.74$ in versch. orientierten Darstellungen.



Zur genaueren Untersuchung der chemischen Bindung innerhalb des Clusteranions As_7S_4^- soll im Folgenden die ELF-Topologie und die Besetzung der Bassins betrachtet werden. In Abb. 106 ist die ELF in Form von Isoflächen dargestellt; Tab. 48 enthält die Daten der Populationsanalyse.

Bassin	Pop	σ^2
$C(\text{S}) \times 4$	10.05	0.52
$C(\text{As}) \times 7$	27.86	1.08
$V_i(\text{As}, \text{S}) \times 2$	0.79	0.62
$V_j(\text{As}, \text{S}) \times 2$	1.26	0.88
$V_k(\text{As}, \text{S}) \times 2$	1.31	0.90
$V_l(\text{As}, \text{S}) \times 2$	1.44	0.97
$V_i(\text{As}, \text{As}) \times 1$	1.68	1.10
$V_j(\text{As}, \text{As}) \times 2$	1.75	1.13
$V_k(\text{As}, \text{As}) \times 2$	1.78	1.14
$V_l(\text{As}, \text{As}) \times 2$	1.92	1.23
$V_i(\text{S}) \times 4$	2.54	1.25
$V_j(\text{S}) \times 2$	2.54	1.25
$V_k(\text{S}) \times 2$	2.74	1.33
$V_i(\text{As}) \times 1$	2.53	1.42
$V_j(\text{As}) \times 2$	2.49	1.34
$V_k(\text{As}) \times 2$	2.50	1.38
$V_l(\text{As}) \times 2$	2.64	1.44

Tab. 48: Populationsanalyse der ELF-Bassins von As_7S_4^- .

Insgesamt lassen sich hierbei 7 disynaptische Valenzbassins finden, welche den As-As-Bindungen zugeordnet werden. Darunter sind 3 Paare von je 2 symmetrieäquivalenten Bassins $V_{j,k,l}(\text{As}, \text{As})$ mit einer Besetzung von 1.75 bis 1.92 Elektronen (Varianzen 1.13 bis 1.23). Das Bassin $V_i(\text{As}, \text{As})$ ist mit 1.68 Elektronen (Varianz 1.10) am wenigsten besetzt und repräsentiert die As-As-Bindung, die ausschließlich As-Substituenten als unmittelbare Nachbaratome trägt und durch welche die zweizählige Achse verläuft. Die Population der ersteren Bassins steigt mit zunehmender Anzahl an direkt benachbarten S-Atomen an. Die höchstbesetzten Bassins $V_l(\text{As}, \text{As})$ liegen am hypervalenten As-Atom, dessen As-As-Bindung von 3 S-Atomen umgeben ist. Vergleicht man die Populationszahlen mit denen von As_4S_4 und der Polyarsenidanionen, stellt man eine Depopulation der Bindungsbassins zugunsten der höher besetzten monosynaptischen Valenzbassins $V_{i,j,k,l}(\text{As})$ fest, die zwischen 2.49 und 2.64 Elektronen (Varianzen 1.34 bis 1.44) besitzen. Dabei bleibt die Population von der Anzahl der S-Substituenten unberührt, selbst die Besetzung des monosynaptischen Bassins $V_i(\text{As})$ am formal negativ geladenen hypervalenten As-Atom liegt in der gleichen Größenordnung. Nur die Population der beiden Bassins $V_l(\text{As})$ an den As-Atomen, welche ausschließlich homoatomare Bindungen bilden, ist etwas höher. Die Populationen der disynaptischen Bassins $V_{j,k,l}(\text{As}, \text{S})$ an den trigonal-pyramidal gebundenen As-Atomen liegen mit 1.26 bis 1.44 Elektronen (Varianzen 0.88 bis 0.97) im dem Bereich, der auch für das $\text{As}_4\text{S}_6^{2-}$ gefunden worden ist. Hier liegt die Ursache für die geringere Population ebenso in der stärkeren Delokalisation der Elektronen zu den monosynaptischen Valenzbassins an den S-Atomen, welche folglich höher besetzt sind. Auffällig ist die Population der beiden Bassins $V_i(\text{As}, \text{S})$, welche die Bindung zum hypervalenten As-Atom mit der ungewöhnlichen Koordinationsumgebung darstellen. Mit 0.75 Elektronen (Varianz 0.62) zeigen sie erwartungsgemäß deutlich geringere Besetzungen, die aber durchaus als stark depopulierte kovalente Bindung anzusehen sind. Aufgrund der hohen ELF-Werte von 0.846 an den Attraktorpunkten müssen andersartige Wechselwirkungen ausgeschlossen werden. Grund für die starke Unterbesetzung dieser Bassins ist zum einen der längere Bindungsabstand, der in diesem Fall gut mit der Bassinspopulation korreliert, zum anderen die hohe Kovarianz zu den angrenzenden monosynaptischen Valenzbassins $V_k(\text{S})$ der S-Atome, die mit 2.74 Elektronen (Varianz 1.33) am höchsten populiert sind.

Neben den genannten 15 Attraktoren, welche den disynaptischen Valenzbassins zugeordnet werden können, treten keine internuklearen ELF-Maxima auf. Dies bedeutet, dass die in der statistischen Betrachtung der strukturellen Parameter zusätzlich gefundenen Abstände zwischen As- und S-Atomen, welche zwar kürzer sind als die Summe der Van-der-Waals-Radien beider Elemente, nicht als bindende Wechselwirkung angesehen werden können. Diesbezüglich ist auch die Interpretation derartiger „Bindungen“ als besondere elektronische Eigenschaft im analogen As_7Se_4^- fragwürdig [66].

ELF-Analyse von Phosphor-Chalkogen-Clustern

Neutrale Clustermoleküle mit Elementen der Gruppen 15 und 16 finden sich in beachtlicher Anzahl unter den Phosphorsulfiden und -seleniden. Da die Strukturchemie dieser Spezies ebenfalls durch einen merklichen Anteil an P-P-Bindungen bestimmt wird, sollen im Folgenden ausgewählte Beispiele dazu dienen, die Auswirkung einer sukzessiven Substitution der Phosphor- durch Chalkogenatome auf die elektronische Struktur der Clustermoleküle zu untersuchen. Hier bietet sich ebenfalls die Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) an, um anknüpfend an die Arbeiten zur chemischen Bindung in Polyphosphidanionen tiefergehende Erkenntnisse über Bindungsordnungen und die Rolle der freien Elektronenpaare in gemischten Gruppe 15/16 Clustermolekülen zu erlangen. Als Ausgangspunkte dienen die Elementmodifikationen P_4 aus dem weißen Phosphor und S_8 aus rhombischem α -Schwefel.

Basierend auf der hier durchgeführten DFT-Optimierung in der Punktgruppe T_d zeigt ELF des Tetraphosphormoleküls P_4 keine merklichen Unterschiede in Topologie und Populationszahlen der Bassins zu früheren Analysen auf HF-Niveau. Tab. 49 enthält die Ergebnisse der Populationsanalyse durch Integration über die ELF-Bassins. Die Details der chemischen Bindung in Polyphosphiden wurden bereits im Rahmen von ELF-Analysen diskutiert [291, 293, 390, 402]. Die Ergebnisse sind an dieser Stelle lediglich zu Vergleichszwecken auf gleichem Niveau der quantenchemischen Behandlung angeführt.

Als weiterer Fixpunkt der vergleichenden Untersuchungen schrittweiser Substitution fungiert auf Seiten des Schwefels das kronenförmige S_8 -Molekül. Hierzu wird eine Strukturoptimierung in D_{4d} -Symmetrie durchgeführt, die ein globales Minimum in sehr guter Übereinstimmung mit den aus Kristallstrukturbestimmungen ermittelten Bindungslängen und -winkeln liefert. Die Isoflächendarstellung der ELF ist in Abb. 107 gezeigt; die Populationsanalyse der Bassins ist in Tab. 50 zusammengefasst. Zwischen den 8 symmetrieäquivalenten Kernbassins $C(\text{S})$, die einer vollen $[\text{Ne}]$ -Schale des Schwefelatoms entsprechen, liegen insgesamt 8 disynaptische Valenzbassins $V(\text{S},\text{S})$, die mit jeweils 1.22 Elektronen (Varianz 0.96) besetzt sind. Jedes S-Atom trägt symmetriebedingt 2 monosynaptische Valenzbassins $V_{i,j}(\text{S})$, welche eine Population von 2.30 bzw. 2.42 Elektronen (Varianzen 1.14) aufweisen. Auch in diesem Fall zeigt sich der Einfluss der freien Elektronenpaare auf angrenzende σ -Bindungen, indem eine Kovarianzanalyse die teilweise Delokalisation der Bindungselektronen hin zu den monosynaptischen Valenzbassins aufzeigt. Im Vergleich zum einfachen Lewis-Modell findet man also im ELF-Bild eine Unterbesetzung der S-S-Einfachbindungen zugunsten einer Überbesetzung der Elektronenpaare an den S-Atomen.

Bassin	Pop	σ^2
$C(\text{P}) \times 4$	10.05	0.47
$V(\text{P},\text{P}) \times 6$	1.62	0.90
$V(\text{P}) \times 4$	2.41	1.13

Tab. 49: Populationsanalyse der ELF-Bassins von P_4 .

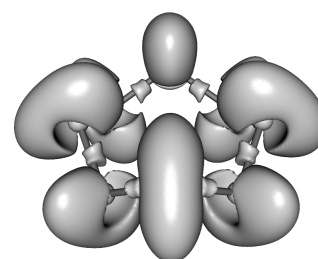


Abb. 107: Isoflächen der ELF von S_8 mit $\eta(\mathbf{r}) = 0.77$.

Bassin	Pop	σ^2
$C(\text{S}) \times 8$	10.05	0.52
$V(\text{S},\text{S}) \times 8$	1.22	0.96
$V_i(\text{S}) \times 8$	2.30	1.14
$V_j(\text{S}) \times 8$	2.43	1.14

Tab. 50: Populationsanalyse der ELF-Bassins von α - S_8 .

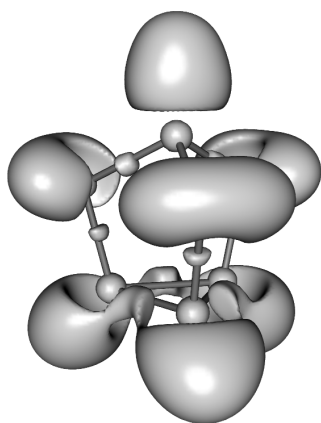


Abb. 108: Isoflächen der ELF von P_4S_3 mit $\eta(r) = 0.84$.

Bassin	Pop	σ^2
$C(S) \times 3$	10.05	0.52
$C(P) \times 4$	10.05	0.47
$V_a(PS) \times 3$	1.56	0.98
$V_b(PS) \times 3$	1.52	0.97
$V(P,P) \times 3$	1.58	1.18
$V(S) \times 6$	2.30	1.15
$V_a(P) \times 1$	2.29	1.06
$V_b(P) \times 3$	2.51	1.17

Tab. 51: Populationsanalyse der ELF-Bassins von P_4S_3 .

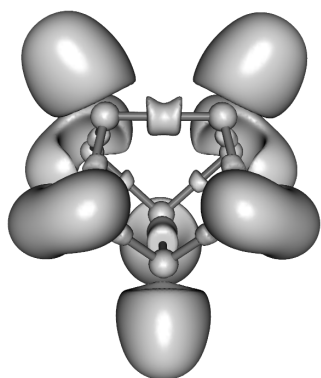


Abb. 109: Isoflächen der ELF von $\alpha-P_4S_4$ mit $\eta(r) = 0.84$.

Bassin	Pop	σ^2
$C(S) \times 4$	10.05	0.52
$C(P) \times 4$	10.05	0.46
$V(P,S) \times 8$	1.55	0.98
$V(P,P) \times 2$	1.78	1.18
$V(S) \times 8$	2.30	1.15
$V(P) \times 4$	2.30	1.04

Tab. 52: Populationsanalyse der ELF-Bassins von $\alpha-P_4S_4$.

Das Phosphorsulfid mit dem niedrigsten Schwefelgehalt leitet sich vom nortricyclan-förmigen P_7^{3-} ab, indem die 3 zweibindigen P-Atome, welche auch formal die negative Ladung tragen, durch S-Atome ersetzt werden. In Abb. 108 ist die ELF des P_4S_3 -Moleküls in Form von Isoflächen dargestellt; Tab. 51 fasst die Ergebnisse der Populationsanalyse zusammen. Die strukturellen Parameter des in der Punktgruppe C_{3v} optimierten globalen Minimums sind in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten aus Strukturanalysen.

Zwischen den 3 basalen P-Atomen lassen sich 3 disynaptische Valenzbassins $V(P,P)$ finden, die mit 1.58 Elektronen (Varianz 1.18) nur geringfügig weniger besetzt sind als die Bindungsbassins im P_4 . Dies ist sicherlich der ähnlichen Geometrie des Phosphordreiecks im Vergleich zum tetraedrischen P_4 zuzuschreiben. Die beiden Gruppen von je 3 symmetrieäquivalenten Bindungsbassins von den S-Atomen zum apikalen P-Atom $V_a(PS)$ einerseits und von den S-Atomen zu den basalen P-Atomen $V_b(PS)$ andererseits sind mit 1.56 Elektronen (Varianz 0.98) bzw. 1.52 Elektronen (Varianz 0.97) in etwa gleichwertig populiert. An jedem S-Atom befinden sich 2 monosynaptische Valenzbassins $V(S)$, die mit 2.30 Elektronen (Varianz 1.15) identische Populationswerte aufweisen wie im Falle des S_8 -Moleküls. Im Gegensatz dazu weichen die Populationen der monosynaptischen Bassins an den P-Atomen stärker ab. Während das apikale P-Atom ein Bassin $V_a(P)$ mit 2.29 Elektronen (Varianz 1.06) trägt, findet man an den 3 basalen P-Atomen je ein Bassin $V_b(P)$ mit 2.51 Elektronen (Varianz 1.17). Erstaunlicherweise führt der Elektronegativitätsunterschied zwischen S und P nicht zu einer höheren Population der Bassins an den S-Atomen, obwohl eine Analyse der Kovarianzmatrix zeigt, dass die Depopulation der Bindungsbassins über eine Delokalisation der Elektronen zu den angrenzenden monosynaptischen Bassins erfolgt und zwar in der gleichen Größenordnung sowohl für S- als auch für P-Bassins.

Ganz ähnlich zur Bindungssituation im Realgar As_4S_4 , die bereits im letzten Abschnitt diskutiert worden ist, stellt sich die Situation im $\alpha-P_4S_4$ dar. Auch hier ist der Käfig aus 2 durch S-Atome voneinander getrennte P-P-Bindungen aufgebaut und stellt somit die einfachste Form derartiger Clustermoleküle dar. Abb. 109 zeigt die Isoflächendarstellung der ELF; in Tab. 52 sind die Ergebnisse der Populationsanalyse zusammengefasst. Die berechnete Struktur nach der Optimierung in der Punktgruppe D_{2d} stimmt gut mit experimentellen Strukturdaten überein. Die Populationen der beiden disynaptischen Valenzbassins $V(P,P)$ betragen 1.78 Elektronen (Varianz 1.18) und für die insgesamt 8 disynaptischen Bassins $V(P,S)$ findet man eine Population von 1.55 Elektronen (Varianz 0.98). Die Besetzung der monosynaptischen Valenzbassins an den P-Atomen $V(P)$ beträgt 2.30 Elektronen (Varianz 1.04); in den aufgrund der Symmetrie zwar unabhängigen Valenzbassins $V(S)$ ist die Besetzung mit 2.30 Elektronen (Varianz 1.15) gleich. Ähnlich wie im As_4S_4 -Fall würde man für die elektronegativeren S-Atome eine dementsprechend höhere Besetzung der monosynaptischen Bassins erwarten. Der Unterschied in der Elektronegativität zeigt sich aber in der Besetzung der disynaptischen Bassins. Während die P-P-Bindung durch ein Bassins repräsentiert wird, das fast die erwarteten 2 Elektronen liefert, sind die $V(P,S)$ wesentlich weniger populiert. Hauptgrund ist die Delokalisation über die freien Elektronenpaare am P und S entsprechend der Kovarianzen mit $V(P)$ und $V(S)$.

Das hypothetische P_4S_6 , von dem sich zwar alle molekularen Phosphorsulfide mit höherem Schwefelgehalt ableiten, dessen Existenz aber bis dato noch nicht nachgewiesen werden konnte, ist die einzige Spezies unter den P-S-Clustermolekülen, bei der ausschließlich heteroatomare Bindungen innerhalb eines Käfiggerüsts auftreten. In Abb. 110 ist die ELF als Isofläche abgebildet; Tab. 53 zeigt die Ergebnisse der Populationsanalyse der ELF-Bassins. Diesen Berechnungen liegt eine DFT-Optimierung zugrunde, welche in der Punktgruppe T_d ein Minimum auf der Potenzialhyperfläche mit positiven Eigenwerten der Hessematrix liefert.

Die Population der Kernbassins $C(S)$ und $C(P)$ ergibt wie zu erwarten etwa 10 Elektronen für S und P, was einer vollen [Ne]-Schale für die Elemente der 3. Periode entspricht. Die disynaptischen Bindungsbassins $V(PS)$ sind alle symmetrieäquivalent und enthalten 1.58 Elektronen (Varianz 0.99). Diese Population unterscheidet sich kaum von den bisher hier untersuchten Phosphorsulfidspezies. Ebenso findet man für die monosynaptischen Valenzbassins $V(S)$ mit 2.33 Elektronen (Varianz 1.16) Populationen in der gleichen Größenordnung. Die Valenzbassins $V(P)$ weisen dahingegen mit 2.13 Elektronen (Varianz 1.00) die bisher niedrigste Besetzung derartiger Bassins auf. Ursache hierfür sind die Delokalisation der Elektronen innerhalb der Bindungsbassins über die monosynaptischen Bassins am Schwefel, was durch eine Analyse der Kovarianzmatrix ersichtlich ist. Anscheinend wirkt sich die Elektronegativitätsdifferenz zwischen P und S erst dann auf die Besetzung der monosynaptischen Bassins aus, wenn keine homoatomaren Bindungen diesen Effekt überlagern.

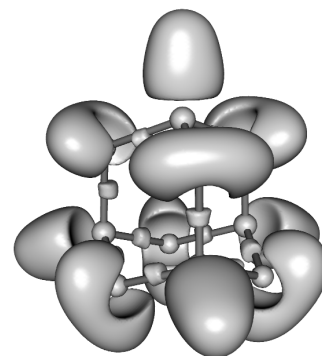


Abb. 110: Isoflächen der ELF von P_4S_6 mit $\eta(\mathbf{r}) = 0.82$.

Bassin	Pop	σ^2
$C(S) \times 6$	10.05	0.52
$C(P) \times 4$	10.05	0.46
$V(PS) \times 12$	1.58	0.99
$V(S) \times 12$	2.33	1.16
$V(P) \times 4$	2.13	1.00

Tab. 53: Populationsanalyse der ELF-Bassins von P_4S_6 .

Zusammenfassung & Ausblick

An dieser Stelle sollen die zentralen Ergebnisse der vorangehenden Kapitel noch einmal zusammengefasst und Anknüpfungspunkte für zukünftige Untersuchungen aufgezeigt werden.

Durch Solvatation von ternären Chalkogenidometallaten(V) in flüssigem Ammoniak konnten 2 neue Solvatverbindungen erhalten werden. Dabei ist es gelungen mithilfe eines sauren Ionenaustausches *in situ* Ammoniumionen zu erzeugen und $(\text{NH}_4)_3\text{AsSe}_4 \cdot 11 \text{NH}_3$ als ammoniakreiches Solvat zu erhalten. Die Ausbildung von stabilen Alkalimetallamminkomplexen im $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]_3\text{SbSe}_4$ führt dagegen zu einer seltenen, hochsymmetrischen Ammoniakatstruktur. Anhand dieser Beobachtungen lassen sich neue Erkenntnisse über die Aussagekraft von Ionenradien und die strukturelle Rolle des Ammoniaks bei der Stabilität von Solvatkristallen gewinnen.

Mittels Reduktion der binären Arsenchalkogenide As_4S_4 und As_4Se_4 mit Metalllösungen in flüssigem Ammoniak gelang es, neue Thio- und Selenidoarsenate zu erhalten. Dadurch konnten die systematischen Präparationsversuche für Thiometallate über diese Route ergänzt und die Synthesbedingungen dieser komplexen Reaktionsabläufe näher untersucht werden. Hierbei stellte sich das stöchiometrische Verhältnis als entscheidender Parameter für die Darstellung von arsenreichen Thioarsenaten in niedriger Oxidationsstufe heraus. So war es möglich das $\text{As}_4\text{S}_6^{2-}$ -Anion, das als einer der ersten Schritte im sukzessiven Abbau des Realgargerüsts angesehen werden kann, in der Verbindung $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{As}_4\text{S}_6 \cdot 3.5 \text{NH}_3$ zum ersten Mal über eine Reduktion von As_4S_4 mit Metallidlösung zu gewinnen. Ebenso gelang es im $[\text{Rb}(\text{crypt-222})]\text{As}_7\text{S}_4 \cdot 0.5 \text{NH}_3$ das außergewöhnliche Anion As_7S_4^- frei von zusätzlichen Kontakten im Kristall zu charakterisieren. Durch diese erfolgreichen Ansätze können wichtige Informationen für nachfolgende Versuche zur Darstellung gemischter Gruppe 15/16 Clusteranionen abgeleitet werden.

Durch reine Solvatation in flüssigem Ammoniak gelang es, die Ammoniakate $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6 \cdot 12 \text{NH}_3$ und $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{As}_2\text{Se}_6 \cdot 2 \text{NH}_3$ in kristalliner Form aus der Lösung zu isolieren. Dabei wurde beide Male von einer polymeren Festkörperphase Na_2GeSe_3 bzw. NaAsSe_2 ausgegangen. Letztendlich konnte jedoch der Mechanismus dieser reorganisierenden Solvolyse nicht geklärt werden. Trotzdem scheint das Lösungsmittel Ammoniak eine erhebliche Rolle im Reaktionsverlauf zu spielen. Untersuchungen der Ammonolysereaktion von SiS_2 in flüssigem Ammoniak zeigten einen weiteren Erfolg. Zum ersten Mal gelang die Isolierung und röntgenografische Charakterisierung eines echten Thiosilicatderivates $(\text{NH}_4)_4\text{Si}_4\text{S}_{10} \cdot 20 \text{NH}_3$ aus Lösung. Dadurch konnten bisherige Überlegungen zur Reaktion von SiS_2 in Ammoniak endgültig widerlegt werden. Wiederum übernimmt Ammoniak als Lösungsmittel den entscheidenden Part im Reaktionsverlauf.

Aus der Reaktion von Cs_3P_{11} und Te in flüssigem Ammoniak wurde das Polyphosphid CsP_7 erhalten, dessen Struktur in dieser Arbeit neu bestimmt werden konnte. Das aus ${}^1_7[\text{P}_7]^-$ -Anionen aufgebaute Phosphid wurde mehrere Male in der Literatur beschrieben und typischerweise aus Festkörperreaktionen bei hoher Temperatur gewonnen. Hier ist es zum ersten Mal gelungen, ein polymeres Phosphid aus einer Reaktion in Lösung zu isolieren. Ungewöhnlich bleibt die Rolle des Tellurs als Oxidationsmittel in flüssigem Ammoniak sowie die Ausbildung einer solvatfreien Kristallstruktur. So bietet sich durch die Umsetzung von in Ammoniak gut löslichen homoatomaren Clusteranionen, wie Phosphiden, Arseniden und Antimoniden, mit elementaren Chalkogenen die Chance auf einen neuen Zugangsweg zu gemischten Zintl-Ionen der Gruppen 15 und 16.

DFT-Rechnungen mit anschließenden topologischen Analysen der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) wurden für verschiedene gemischte Gruppe 15/16 Anionen wie AsS_4^{3-} , AsS_3^{3-} , $\text{As}_2\text{S}_4^{2-}$ (*cis*- und *trans*-Form) und *cyclo*- $\text{As}_3\text{S}_6^{3-}$ sowie für die Clusteranionen $\text{As}_4\text{S}_6^{2-}$ und As_7S_4^- durchgeführt. Hierdurch konnte die chemische Bindung in Chalkogenidoarsenaten charakterisiert und mit As_4S_4 und As_7^{3-} sowie untereinander verglichen werden. Die ELF liefert auch tiefere Erkenntnisse über die Besonderheiten der chemischen Bindung im As_7S_4^- -Anion. Ebenso wurden neutrale Clustermoleküle der Gruppen 15/16 in Form ausgewählter Phosphorsulfide untersucht. Dadurch gelang die Anknüpfung an bisherige Untersuchungen der ELF von homoatomaren Clusteranionen der Gruppen 14 und 15.

Analysen der ELF tragen viel zum chemischen Verständnis von Molekülen und Festkörpern bei und sollte weiterhin als Hilfsmittel eingesetzt werden. Es sollte gezielt versucht werden, auch die ELF der Zintl-Anionen der schwereren Hauptgruppenelemente zu berechnen, um die Bindungssituation mit den leichteren Clusteranionen vergleichen zu können. Interessant sind in diesem Zusammenhang auch topologische Analysen der ELF für heteroatomare Zintl-Anionen der Gruppen 14 und 15.

Literatur

- [1] J. J. Lagowski, G. A. Moczygemba in *The Chemistry of Non-Aqueous Solvents*, Bd. 2, Academic Press, New York, **1967**, Kap. 7, S. 319–372.
- [2] J. Jander, *Chemie in wasserfreiem flüssigen Ammoniak*, Bd. 1, F. Vieweg & Sohn, Braunschweig, **1966**.
- [3] W. Weyl, *Ann. Phys.* **1864**, 197, 601–612.
- [4] W. Weyl, *Ann. Phys.* **1864**, 199, 350–367.
- [5] J. Jortner, N. R. Kestner, *Electrons in Fluids – The Nature of Metal-Ammonia Solutions*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **1973**.
- [6] J. C. Thompson, *Electrons in Liquid Ammonia*, Oxford University Press, Oxford, **1976**.
- [7] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter & Co, Berlin, **2007**.
- [8] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. A* **1931**, 154, 1–46.
- [9] E. Zintl, A. Harder, *Z. Phys. Chem. A* **1931**, 154, 47–92.
- [10] F. Laves, *Naturwissenschaften* **1941**, 29, 244–255.
- [11] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 4. Aufl., B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2004**.
- [12] H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 44–63.
- [13] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 742–760.
- [14] J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas, M. Ribes, E. Philippot, M. Maurin, *J. Solid State Chem.* **1978**, 23, 155–176.
- [15] J. Peters, B. Krebs, *Acta Crystallogr.* **1982**, B38, 1270–1272.
- [16] E. Zintl, K. Loosen, *Z. Phys. Chem. A* **1935**, 174, 301–311.
- [17] W. Büssem, H. Fischer, E. Gruner, *Naturwissenschaften* **1935**, 23, 740.
- [18] C. T. Prewitt, H. S. Young, *Science* **1965**, 149, 535–537.
- [19] G. Dittmar, H. Schäfer, *Acta Crystallogr.* **1976**, B32, 1188–1192.
- [20] G. Dittmar, H. Schäfer, *Acta Crystallogr.* **1975**, B31, 2060–2064.
- [21] M. J. MacLachlan, S. Petrov, R. L. Bedard, I. Manners, G. A. Ozin, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2185–2189.
- [22] R. M. Hazen, L. W. Finger, *Am. Mineral.* **1978**, 63, 289–292.
- [23] G. W. Drake, J. W. Kolis, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 131–178.
- [24] M. Wachhold, K. K. Rangan, M. Lei, M. F. Thorpe, S. J. L. Billinge, V. Petkov, J. Heising, M. G. Kanatzidis, *J. Solid State Chem.* **2000**, 152, 21–36.
- [25] M. Wachhold, K. K. Rangan, S. J. L. Billinge, V. Petkov, J. Heising, M. G. Kanatzidis, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 85–91.
- [26] P. N. Trikalitis, T. Bakas, V. Papaefthymiou, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **2000**, 121, 4732–4736.
- [27] K. K. Rangan, P. N. Trikalitis, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10230–10231.
- [28] M. Wachhold, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2914–2923.
- [29] N. Zheng, X. Bu, P. Feng, *Nature* **2003**, 426, 428–432.
- [30] X. Bu, N. Zheng, P. Feng, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3356–3362.
- [31] B. Krebs, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 113–134.
- [32] B. Krebs, H.-J. Jacobsen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 421, 97–104.
- [33] B. Krebs, H.-U. Hürter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 462, 143–151.
- [34] B. Krebs, S. Pohl, W. Schiwy, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 393, 241–252.
- [35] B. Krebs, H. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 496, 47–57.
- [36] B. Krebs, W. Schiwy, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 398, 63–71.
- [37] W. Schiwy, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 451–452.

- [38] S. Pohl, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 424, 265–272.
- [39] W. Schiwy, C. Blatau, D. Gäthje, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 412, 1–10.
- [40] O. M. Yaghi, Z. Sun, D. A. Richardson, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 807–808.
- [41] M. Ribes, J. Olivier-Fourcade, E. Philippot, M. Maurin, *J. Solid State Chem.* **1973**, 8, 195–205.
- [42] M. Ribes, J. Olivier-Fourcade, E. Philippot, M. Maurin, *Acta Crystallogr.* **1974**, B30, 1391–1395.
- [43] B. Eisenmann, E. Kieselbach, H. Schäfer, H. Schrod, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 516, 49–54.
- [44] B. Eisenmann, J. Hansa, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40b, 450–457.
- [45] W. S. Sheldrick, M. Wachold, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 211–322.
- [46] A. Kromm, T. van Almsick, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **2010**, 65b, 918–936.
- [47] M. Melullis, M. K. Brandmayer, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 64–72.
- [48] D. Jia, A. Zhu, Y. Zhang, J. Deng, *Monatsh. Chem.* **2007**, 138, 191–197.
- [49] N. Pienack, K. Möller, C. Näther, W. Bensch, *Solid State Sci.* **2007**, 9, 1110–1114.
- [50] A. Choudhury, L. A. Polyakova, S. Strobel, P. K. Dorhout, *J. Solid State Chem.* **2007**, 180, 1381–1389.
- [51] A. Choudhury, P. K. Dorhout, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 649–656.
- [52] K. Brandl, Dissertation, Universität Regensburg, **2009**.
- [53] K. Wraage, T. Pape, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, H. W. Roesky, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999, 869–872.
- [54] H. W. Roesky, I. Haiduc, N. S. Hosmane, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2579–2595.
- [55] W. Ando, T. Kadowaki, Y. Kabe, M. Ishii, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 84–85.
- [56] M. Unno, Y. Kawai, H. Shioyama, H. Matsumoto, *Organometallics* **1997**, 16, 4428–4434.
- [57] U. Herzog, H. Borrmann, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 675, 42–47.
- [58] V. Vater, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52b, 1119–1124.
- [59] A. Pfitzner, S. Reiser, T. Nilges, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4328–4330.
- [60] S. Nilges, T. Nilges, H. Haeuseler, A. Pfitzner, *J. Mol. Struct.* **2004**, 706, 89–94.
- [61] R. C. Haushalter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1987, 196–197.
- [62] C. Belin, V. Angilella, H. Mercier, *Acta Crystallogr.* **1991**, C47, 61–63.
- [63] D. M. Smith, C.-W. Park, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6682–6687.
- [64] C. Belin, H. Mercier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 190–191.
- [65] M. Grothe, Diplomarbeit, Universität Regensburg, **1997**.
- [66] V. Angilella, H. Mercier, C. Belin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1989, 1654–1655.
- [67] A. Kromm, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 820–822.
- [68] M. Grothe, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 399–402.
- [69] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1623–1667.
- [70] S. Böcker, M. Häser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 258–286.
- [71] K. Geisinger, G. Gibbs, *Phys. Chem. Miner.* **1981**, 7, 204–210.
- [72] M. A. Zwiijnenburg, R. Huenerbein, R. G. Bell, F. Corà, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 3429–3436.
- [73] M. Zwiijnenburg, F. Corà, R. G. Bell, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12588–12589.
- [74] M. A. Zwiijnenburg, F. Corà, R. G. Bell, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11082–11087.
- [75] A. Haas, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 1066–1075.
- [76] W. Hempel, H. von Haasy, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1900**, 23, 32–42.
- [77] H. Gabriel, C. Alvarez-Tostado, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 262–264.
- [78] M. Schmeisser, H. Müller, W. Burgemeister, *Angew. Chem.* **1957**, 69, 781.
- [79] D. A. Armitage in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Bd. 2, John Wiley & Sons, Inc., Chichester, **1989**, Kap. 23, S. 1395–1413.
- [80] H.-G. Horn, *J. prakt. Chem./Chem.-Ztg.* **1992**, 334, 201–213.
- [81] L. Gambi, G. G. Monselise, *Gazz. Chim. Ital.* **1936**, 66, 696–700.
- [82] G. Rocktäschel, W. Ritter, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **1964**, 19b, 958.
- [83] H. Hahn, H. Schulze, L. Sechser, *Naturwissenschaften* **1965**, 52, 451.

- [84] H. Hahn, W. Klingen, P. Ness, H. Schulze, *Naturwissenschaften* **1966**, 53, 18.
- [85] B. Krebs, J. Mandt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 388, 193–206.
- [86] H. Vincent, E. F. Bertaut, W. H. Baur, R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, B32, 1749–1755.
- [87] J. Mandt, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 420, 31–39.
- [88] B. Krebs, J. Mandt, *Z. Naturforsch.* **1977**, 32b, 373–379.
- [89] J. Gopalakrishnan, K. S. Nanjundaswamy, *Mater. Res. Bull.* **1988**, 23, 107–112.
- [90] G. Ouvrard, E. Sandre, R. Brec, *J. Solid State Chem.* **1988**, 73, 27–32.
- [91] J. Fuhrmann, J. Pickardt, *Acta Crystallogr.* **1989**, C45, 1808–1809.
- [92] F. Boucher, M. Evain, R. Brec, *J. Solid State Chem.* **1992**, 100, 341–355.
- [93] M. Evain, L. Monconduit, A. van der Lee, R. Brec, J. Rouxel, E. Canadell, *New J. Chem.* **1994**, 18, 215–222.
- [94] P. Hagenmuller, G. Pérez, C. R. Hébd. Séances Acad. Sci. **1965**, 260, 167–169.
- [95] J. E. Iglesias, H. Steinfink, *J. Solid State Chem.* **1973**, 6, 93–98.
- [96] G. Eulenberger, *Monatsh. Chem.* **1982**, 113, 859–867.
- [97] G. Eulenberger, *Acta Crystallogr.* **1986**, C42, 528–534.
- [98] E. Sandré, V. Carteaux, G. Ouvrard, *C. R. Acad. Sci. Paris II* **1992**, 314, 1151–1156.
- [99] E. Sandre, V. Carteaux, A. M. Marie, G. Ouvrard, *J. Alloys Compd.* **1994**, 204, 145–149.
- [100] G. A. Marking, M. G. Kanatzidis, *J. Alloys Compd.* **1997**, 259, 122–128.
- [101] A. Weiss, G. Rocktäschel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, 307, 1–6.
- [102] R. Dumail, M. Ribes, E. Philippot, C. R. Hébd. Séances Acad. Sci. C **1970**, 271, 1456–1459.
- [103] J. T. Lemley, *Acta Crystallogr.* **1974**, B30, 549–550.
- [104] C. Brinkmann, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 524, 83–89.
- [105] C. Brinkmann, Dissertation, TH Darmstadt, **1986**.
- [106] J. Schlirf, H. J. Deiseroth, T. Nilges, *Z. Kristallogr. NCS* **2000**, 215, 343–344.
- [107] J. Schlirf, H. J. Deiseroth, T. Nilges, *Z. Kristallogr. NCS* **2001**, 216, 25.
- [108] M. Murayama, R. Kanno, M. Irie, S. Ito, T. Hata, N. Sonoyama, Y. Kawamoto, *J. Solid State Chem.* **2002**, 168, 140–148.
- [109] I. Hartenbach, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1327–1331.
- [110] C. Feldmann, H. G. von Schnering, Y. Grin, *Z. Kristallogr. NCS* **1998**, 213, 454.
- [111] A. Kolb, M. Gollackner, K. O. Klepp, *Z. Kristallogr. NCS* **2004**, 219, 361–362.
- [112] G. Dittmar, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 566–567.
- [113] G. Dittmar, *Acta Crystallogr.* **1978**, B34, 2390–2393.
- [114] B. Eisenmann, H. Schwerer, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1981**, 36b, 1538–1541.
- [115] H. Schrod, Dissertation, TH Darmstadt, **1984**.
- [116] J. Hansa, Dissertation, TH Darmstadt, **1987**.
- [117] B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. Kristallogr.* **1993**, 203, 295–296.
- [118] B. Eisenmann, J. Hansa, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 526, 55–59.
- [119] B. Eisenmann, H. Schwerer, H. Schäfer, *Rev. Chim. Minér.* **1983**, 20, 78–87.
- [120] A. Cade, M. Ribes, E. Philippot, M. Maurin, C. R. Hébd. Séances Acad. Sci. C **1972**, 274, 1054–1056.
- [121] B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 491, 67–72.
- [122] C. Köster, A. Lindemann, J. Kuchinke, C. Mück-Lichtenfeld, B. Krebs, *Solid State Sci.* **2002**, 4, 641–650.
- [123] C. Brinkmann, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Mater. Res. Bull.* **1985**, 20, 1285–1289.
- [124] D. Schmitz, *Acta Crystallogr.* **1981**, B37, 518–525.
- [125] M. S. Silverman, J. R. Soulen, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 129–130.
- [126] M. Ribes, B. Barrau, J. L. Soquet, *J. Non-Cryst. Solids* **1980**, 38–39, 271–276.
- [127] A. Feltz, G. Pfaff, *Z. Chem.* **1983**, 23, 68.
- [128] A. Feltz, G. Pfaff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 504, 173–178.
- [129] M. Tenhover, M. A. Hazle, R. K. Grasselli, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 51, 404–406.
- [130] A. Feltz, G. Pfaff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 517, 136–142.

- [131] M. Tenhover, R. S. Henderson, D. Lukco, M. A. Hazle, R. K. Grasselli, *Solid State Commun.* **1984**, 51, 455–459.
- [132] M. Tenhover, R. D. Boyer, R. S. Henderson, *Solid State Commun.* **1988**, 65, 1517–1521.
- [133] A. Pradel, V. Michel-Lledos, M. Ribes, H. Eckert, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 377–380.
- [134] A. Pradel, G. Taillades, M. Ribes, H. Eckert, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 188, 75–86.
- [135] B. Begemann, J. Dorschner, T. Henning, H. Mutschke, *Astrophys. J.* **1996**, 464, L195–L198.
- [136] D. Foix, H. Martinez, A. Pradel, M. Ribes, D. Gonbeau, *Chem. Phys.* **2006**, 323, 606–616.
- [137] D. Foix, D. Gonbeau, G. Taillades, A. Pradel, M. Ribes, *Solid State Sci.* **2001**, 3, 235–243.
- [138] Y. Tokuda, T. Uchino, T. Yoko, *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, 330, 61–65.
- [139] J. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 383–397.
- [140] S. S. Dhingra, R. C. Haushalter, *Polyhedron* **1994**, 13, 2775–2779.
- [141] C. J. Warren, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *J. Alloys Compd.* **1995**, 229, 175–205.
- [142] C.-W. Park, M. A. Pell, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4555–4558.
- [143] S. A. Sunshine, D. Kang, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6202–6204.
- [144] M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 353–363.
- [145] M. G. Kanatzidis, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, 93–94, 159–172.
- [146] W. S. Sheldrick, M. Wachold, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 214–234.
- [147] J. C. Aschenbrenner, Dissertation, Universität Regensburg, **2003**.
- [148] T. Hanauer, Zulassungsarbeit, Universität Regensburg, **2002**.
- [149] D. Nicholls, *Inorganic Chemistry in Liquid Ammonia*, Elsevier, Amsterdam, **1979**.
- [150] H. Jacobs, D. Schmid, *Curr. Top. Mater. Sci.* **1982**, 8, 381–427.
- [151] G. L. Schimek, W. T. Pennington, P. T. Wood, J. W. Kolis, *J. Solid State Chem.* **1996**, 123, 277–284.
- [152] P. T. Wood, G. L. Schimek, J. W. Kolis, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 721–726.
- [153] A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1017–1032.
- [154] H. Behrens, J. Ostermeier, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 487–499.
- [155] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**.
- [156] D. F. Shriver, M. A. Drezdson, *The Manipulation Of Air-Sensitive Compounds*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, New York, **1986**.
- [157] J. D. Corbett, *Inorg. Synth.* **1983**, 22, 15–22.
- [158] R. Pöttgen, T. Gulden, A. Simon, *GIT Labor-Fachzeitschrift* **1999**, 43, 133–136.
- [159] I. Popov in *Technique of inorganic chemistry*, Bd. 1, Interscience Publ., New York, **1963**.
- [160] J. Nessler in *The Chemistry of Non-Aqueous Solvents*, Bd. 1, Academic Press, New York, **1966**, Kap. 6, S. 213–290.
- [161] P. W. Schenk, *Chem. Ing. Tech.* **1966**, 38, 576–579.
- [162] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615–619.
- [163] D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 171–178.
- [164] M. J. Buerger, *Kristallographie – Eine Einführung in die geometrische und röntgenographische Kristallkunde*, 1. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1977**.
- [165] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 4. Aufl., B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2005**.
- [166] U. Shmueli, *Theories and Techniques of Crystal Structure Determination*, Oxford University Press, New York, **2007**.
- [167] W. Borchardt-Ott, *Kristallographie*, 6. Aufl., Springer Verlag, Berlin, **2002**.
- [168] X-Area Softwarepaket, Version 1.35, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2006**.
- [169] CrysAlisPro, versch. Versionen, Agilent Technologies UK Ltd., Yarnton, **1995–2014**.
- [170] X-RED, Version 1.31, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2005**.
- [171] X-SHAPE, Version 2.07, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2005**.
- [172] XPREP – Reciprocal Space Exploration, Version 2005/2 for Windows, Bruker Analytical X-ray Systems, Karlsruhe, **2005**.
- [173] G. M. Sheldrick, SHELX – Programs for the solution and refinement of crystal structures, Version 2014/1, Universität Göttingen, Göttingen, **1997**.
- [174] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2007**, A64, 112–122.
- [175] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.* **2007**, 40, 786–790.

- [176] L. Palatinus, S. J. Prathapa, S. van Smaalen, *J. Appl. Cryst.* **2012**, 45, 575–580.
- [177] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339–341.
- [178] A. L. Speck, PLATON – A Multipurpose Crystallographic Tool, versch. Versionen, Utrecht University, Utrecht, **2005**.
- [179] A. L. Speck, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 7–13.
- [180] K. Brandenburg, DIAMOND, Version 3.2i, Crystal Impact GbR, Bonn, **2012**.
- [181] E. Keller, SCHAKAL99, Universität Freiburg, **1997**.
- [182] R. Allmann, *Röntgenpulverdiffraktometrie*, 2. Aufl., Springer Verlag, Berlin, **2003**.
- [183] WinXPOW, Version 1.08, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2000**.
- [184] T. Williams, C. Kelley, Gnuplot 4.6: an interactive plotting program, **2012**.
- [185] E. Zintl, A. Harder, *Z. Phys. Chem. B* **1931**, 14, 265–284.
- [186] W. Klemm, H. Sodomann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1935**, 225, 273–280.
- [187] W. Klemm, H. Sodomann, P. Langmesser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, 241, 281–304.
- [188] H. Schäfer, *J. Cryst. Growth* **1971**, 9, 17–30.
- [189] H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 486, 33–38.
- [190] T. J. Bastow, H. J. Whitfield, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1739–1740.
- [191] H. G. von Schnering, W. Höhle, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 243–273.
- [192] B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 456, 87–94.
- [193] B. Eisenmann, R. Zagler, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 249–256.
- [194] B. Krebs., H.-U. Hürter, J. Enax, R. Fröhlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 581, 141–152.
- [195] M. A. Harmer, Q. Sun, *Appl. Catal. A* **2001**, 221, 45–62.
- [196] N. Korber, M. Grothe, *Z. Kristallogr. NCS* **2001**, 216, 177–178.
- [197] P. W. Menezes, T. F. Fässler, *Z. Naturforsch.* **2012**, 67b, 651–656.
- [198] M. Wachold, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51b, 32–36.
- [199] T. van Almsick, W. S. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2005**, E61, i280–i281.
- [200] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, **1960**.
- [201] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751–767.
- [202] H. A. Graf, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 425, 67–80.
- [203] G. Cordier, C. Schwidetzky, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40b, 1–4.
- [204] T. Roßmeier, Diplomarbeit, Universität Regensburg, **2002**.
- [205] T. Roßmeier, Dissertation, Universität Regensburg, **2005**.
- [206] T. Scheubeck, Dissertation, Universität Regensburg, **2009**.
- [207] L. S. Palatnik, V. M. Kosevich, L. V. Tyrina, *Fiz. Met. Metalloved.* **1961**, 11, 75–80.
- [208] H. Graf, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **1969**, 24b, 1345–1346.
- [209] H. Schäfer, G. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **1963**, 18b, 665.
- [210] M. Jansen, U. Henseler, *J. Solid State Chem.* **1992**, 99, 110–119.
- [211] R. Mercier, J.-P. Malugani, B. Fahys, G. Robert, J. Douglade, *Acta Crystallogr.* **1982**, B38, 1887–1890.
- [212] K. Homma, M. Yonemura, T. Kobayashi, M. Nagao, M. Hirayama, R. Kanno, *Solid State Ionics* **2011**, 182, 53–58.
- [213] W. Bensch, P. Dürichen, *Z. Kristallogr. NCS* **1997**, 212, 95–96.
- [214] M. Palazzi, S. Jaulmes, P. Laruelle, *Acta Crystallogr.* **1974**, B30, 2378–2381.
- [215] G. Gattow, *Naturwissenschaften* **1963**, 50, 152.
- [216] G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 333, 134–142.
- [217] H. Müller-Buschbaum, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 363, 33–42.
- [218] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie – Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 3. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2003**.
- [219] T. Roßmeier, N. Korber, *Z. Naturforsch.* **2003**, 58b, 672–677.
- [220] M. Palazzi, *Acta Crystallogr.* **1976**, B32, 3175–3177.
- [221] H. Sommer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 430, 199–210.

- [222] M. Grothe, Dissertation, Universität Regensburg, **2001**.
- [223] D. J. E. Mullen, W. Nowacki, *Z. Kristallogr.* **1972**, 136, 48–65.
- [224] E. J. Porter, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1971, 3130–3132.
- [225] H. Rijnberk, C. Näther, W. Bensch, *Z. Kristallogr. NCS* **1998**, 213, 588–590.
- [226] R. Blachnik, A. Fehlker, *Z. Kristallogr. NCS* **2001**, 216, 213–214.
- [227] M. A. Ansari, J. A. Ibers, S. C. O’Neal, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Polyhedron* **1992**, 11, 1877–1881.
- [228] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1354–1358.
- [229] F. Mutzbauer, Dissertation, Universität Regensburg, **2012**.
- [230] M. Reil, Dissertation, Universität Regensburg, **2003**.
- [231] W. Bronger, A. Donike, D. Schmitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 553–554.
- [232] W. S. Sheldrick, J. Kaub, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40b, 1020–1022.
- [233] M.-L. Fu, G.-C. Guo, X. Liu, B. Liu, L.-Z. Cai, J.-S. Huang, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 18–21.
- [234] W. S. Sheldrick, J. Kaub, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40b, 19–21.
- [235] T. Roßmeier, M. Reil, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2206–2212.
- [236] K. Wiesler, Dissertation, Universität Regensburg, **2007**.
- [237] C. Belin, M. M. Charbonnel, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2504–2506.
- [238] W. Czado, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 239–243.
- [239] D. M. Smith, M. A. Pell, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2340–2343.
- [240] T. van Almsick, W. S. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2005**, E61, m2431–m2433.
- [241] B. Eisenmann, J. Hansa, H. Schäfer, *Mater. Res. Bull.* **1985**, 20, 1339–1346.
- [242] J. Schlirf, H. J. Deiseroth, *Z. Kristallogr. NCS* **2001**, 216, 27–28.
- [243] G. Dittmar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 453, 68–78.
- [244] B. Friede, M. Jansen, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 1095–1097.
- [245] B. Friede, M. Jansen, *Acta Crystallogr.* **1999**, C55, 282–284.
- [246] C. Zimmermann, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1963–1965.
- [247] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1984, 1349–1356.
- [248] T. van Almsick, A. Loose, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 21–23.
- [249] M. Meier, N. Korber, *Dalton Trans.* **2009**, 1506–1508.
- [250] B. Krebs, H.-J. Wallstab, *Z. Naturforsch.* **1981**, 36b, 1400–1406.
- [251] B. Krebs, H.-J. Wallstab, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, 54, L123–L124.
- [252] G. Brauer, E. Zintl, *Z. Phys. Chem. B* **1937**, 37, 323–352.
- [253] M. Mansmann, *Z. Kristallogr.* **1965**, 122, 399–406.
- [254] Y. Dong, F. J. DiSalvo, *Acta Crystallogr.* **2007**, E63, i97–i98.
- [255] G. Nazri, *Solid State Ionics* **1989**, 34, 97–102.
- [256] Y. Dong, F. J. DiSalvo, *Acta Crystallogr.* **2005**, E61, i223–i224.
- [257] G. Gnutzmann, F. W. Dorn, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 309, 210–225.
- [258] V. Manriquez, W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 539, 95–109.
- [259] V. Manriquez, W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1983**, 162, 104–106.
- [260] V. Manriquez, Dissertation, Universität Stuttgart, **1983**.
- [261] T. Meyer, Dissertation, Universität Stuttgart, **1985**.
- [262] T. Meyer, W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 552, 69–80.
- [263] W. Wichelaus, H. G. von Schnering, *Naturwissenschaften* **1973**, 60, 104.
- [264] H. G. von Schnering, M. Somer, G. Kliche, W. Höhle, T. Meyer, J. Wolf, L. Ohse, D. B. Kempa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 601, 13–30.
- [265] M. Somer, Dissertation, Universität Clausthal, **1979**.
- [266] W. Höhle, T. Meyer, C. Mensing, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1985**, 170, 78–79.
- [267] W. Schmettow, A. Lipka, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 379–380.
- [268] H.-P. Abicht, W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 519, 7–23.

- [269] H. G. von Schnering, T. Meyer, W. Höhle, W. Schmettow, U. Hinze, W. Bauhofer, G. Kliche, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 553, 261–279.
- [270] M. Meier, Diplomarbeit, Universität Regensburg, **2008**.
- [271] W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1981**, 155, 307–314.
- [272] K. Langer, R. Juza, *Naturwissenschaften* **1967**, 54, 225.
- [273] H. G. von Schnering, W. Höhle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 456, 194–206.
- [274] H. G. von Schnering, W. Wichelaus, *Naturwissenschaften* **1972**, 59, 78–79.
- [275] W. Wichelaus, Dissertation, Universität Münster, **1973**.
- [276] W. Schmettow, Dissertation, Universität Münster, **1975**.
- [277] D. Makus, Staatsarbeit, Universität Münster, **1975**.
- [278] H. G. von Schnering, H. Schmidt, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 323.
- [279] R. P. Santandrea, C. Mensing, H. G. von Schnering, *Thermochim. Acta* **1987**, 117, 261–270.
- [280] K. Pfisterer, Diplomarbeit, Universität Regensburg, **1999**.
- [281] N. Korber, J. Daniels, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1996, 1653–1658.
- [282] N. Korber, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 155–159.
- [283] N. Korber, J. Daniels, *Acta Crystallogr.* **1996**, C52, 2454–2457.
- [284] N. Korber, J. Daniels, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 2083–2087.
- [285] N. Korber, J. Daniels, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 189–191.
- [286] N. Korber, J. Daniels, *Polyhedron* **1996**, 15, 2681–2688.
- [287] N. Korber, J. Daniels, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1188–1190.
- [288] N. Korber, F. Richter, *Chem. Commun.* **1996**, 1996, 2023–2024.
- [289] N. Korber, J. Daniels, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1833–1838.
- [290] D. Knettel, M. Reil, N. Korber, *Z. Naturforsch.* **2001**, 56b, 965–969.
- [291] F. Kraus, N. Korber, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 5945–5959.
- [292] F. Kraus, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4162–4165.
- [293] F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1117–1123.
- [294] T. Hanauer, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6723–6727.
- [295] V. Miluykov, A. Kataev, O. Sinyashin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1728–1732.
- [296] N. Korber, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1997**, 125, 339–346.
- [297] H. G. von Schnering, V. Manriquez, W. Höhle, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 606–607.
- [298] G. Fritz, H. W. Schneider, W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 43, 561–566.
- [299] K. F. Tebbe, M. Feher, M. Baudler, *Z. Kristallogr.* **1985**, 170, 180–181.
- [300] C. Downie, Z. Tang, A. M. Guloy, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 346–348.
- [301] C. Downie, J.-G. Mao, H. Parmer, A. M. Guloy, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1992–1997.
- [302] H. G. von Schnering in *Homoatomic Rings, Chains, Macromolecules of Main Group Elements*, Elsevier, Amsterdam, **1977**, 317 ff.
- [303] V. I. Kosyakov, O. G. Potapova, T. M. Polyanskaya, *Izv. Sib. Otd. Akademii Nauk SSSR Ser. Khim. Nauk* **1986**, 1986, 55.
- [304] Y. Park, J.-H. Liao, K.-W. Kim, M. G. Kanatzidis in *Inorganic and Organometallic Oligomers and Polymers*, Kluwer, Dordrecht, **1991**, S. 263.
- [305] M. G. Kanatzidis, A. C. Sutorik in *Progress in Inorganic Chemistry*, Bd. 45, John Wiley & Sons, Inc., **1995**, Kap. 2, S. 151–265.
- [306] W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 2401–2424.
- [307] R. Steudel, *Top. Curr. Chem.* **2003**, 231, 127–152.
- [308] S. C. Abrahams, *Acta Crystallogr.* **1954**, 7, 423–429.
- [309] H. G. von Schnering, N. K. Goh, K. Peters, *Z. Kristallogr.* **1985**, 172, 153.
- [310] P. Böttcher, G. Trampe, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40b, 321–325.
- [311] R. G. Teller, L. J. Krause, R. C. Haushalter, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1809–1812.
- [312] P. Böttcher, W. Flamm, *Z. Naturforsch.* **1986**, 41b, 1000–1004.

- [313] W. K. Rybak, A. Cymbaluk, M. Siczek, J. Skonieczny, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 3675–3679.
- [314] R. Tegman, *Acta Crystallogr.* **1973**, B29, 1463–1469.
- [315] P. Böttcher, W. Flamm, *Z. Naturforsch.* **1986**, 41b, 405–408.
- [316] S. C. Abrahams, E. Grison, *Acta Crystallogr.* **1953**, 6, 206–213.
- [317] T. Chivers, F. Edelmann, J. F. Richardson, K. J. Schmidt, *Can. J. Chem.* **1986**, 64, 1509–1513.
- [318] I. Sens, A. D. Bacher, U. Müller, *Z. Naturforsch.* **1992**, 47b, 819–822.
- [319] C. Müller, P. Böttcher, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49b, 489–493.
- [320] P. Böttcher, H. Buchkremer-Hermanns, J. Baron, *Z. Naturforsch.* **1984**, 39b, 416–420.
- [321] P. Böttcher, H. Buchkremer-Hermanns, *Z. Naturforsch.* **1987**, 42b, 272–278.
- [322] M. G. Kanatzidis, N. C. Baenziger, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 290–292.
- [323] A. Müller, E. Krickemeyer, M. Zimmermann, M. Römer, H. Bögge, M. Penk, K. Schmitz, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 90, L69–L71.
- [324] A. D. Bacher, U. Müller, *Z. Naturforsch.* **1992**, 47b, 1063.
- [325] A. D. Bacher, U. Müller, K. Ruhlandt-Senge, *Z. Naturforsch.* **1992**, 47b, 1637.
- [326] S. Dev, E. Ramli, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2514–2519.
- [327] H. Föppl, E. Busmann, F.-K. Frorath, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, 314, 12–20.
- [328] P. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 432, 167–172.
- [329] P. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 461, 13–21.
- [330] P. Böttcher, *Z. Kristallogr.* **1979**, 150, 65.
- [331] P. Böttcher, J. Getzschmann, R. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 476–488.
- [332] G. L. Schimek, G. W. Drake, J. W. Kolis, *Acta Chem. Scand.* **1999**, 53, 145–148.
- [333] M. Meier, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 764–767.
- [334] C. Güntner, N. Korber, *Acta Crystallogr.* **2012**, E68, i84–i85.
- [335] P. Böttcher, R. Keller, *Z. Naturforsch.* **1984**, 39b, 577–581.
- [336] B. Kelly, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1976, 1314–1316.
- [337] B. Leclerc, T. S. Kabré, *Acta Crystallogr.* **1975**, B31, 1675–1677.
- [338] H. G. von Schnering, N.-K. Goh, *Naturwissenschaften* **1974**, 61, 272.
- [339] D. Fenske, G. Kräuter, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 420.
- [340] B. Schreiner, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Chem.-Ztg.* **1991**, 115, 326.
- [341] P. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 467, 149–157.
- [342] P. Müller, R. Herbst-Irmer, A. L. Spek, T. R. Schneider, M. R. Sawaya, *Crystal Structure Refinement – A Crystallographer's Guide to SHELXL*, Oxford University Press, New York, **2006**.
- [343] H. Brumm, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1433–1435.
- [344] O. Kysliak, J. Beck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 124–133.
- [345] O. Kysliak, J. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 2860–2867.
- [346] G. N. Lewis, *Valence and the structure of atoms and molecules*, Dover, New York, **1966**.
- [347] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1957**, 11, 339–380.
- [348] R. J. Gillespie, *Molecular geometry*, Van Nostrand, London, **1972**.
- [349] R. J. Gillespie, I. Hargittai, *The VSEPR model of molecular geometry*, Allyn & Bacon, Boston, **1991**.
- [350] R. J. Gillespie, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 21, 59–69.
- [351] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 539–560.
- [352] R. J. Gillespie, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1315–1327.
- [353] W. Heitler, F. London, *Z. Phys.* **1927**, 44, 455–472.
- [354] E. U. Condon, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1972**, 13, 466–470.
- [355] L. Pauling, *Modern Structural Chemistry*, Nobel Lecture, **1954**.
- [356] R. Hoffmann, S. Shaik, P. C. Hiberty, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 757–765.
- [357] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 57–64.
- [358] R. MacWeeny, *Coulson's Valence*, 3. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **1979**.

- [359] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864–B871.
- [360] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1917–1954.
- [361] V. G. Tsirelson, R. P. Ozerov, *Electron Density and Bonding in Crystals*, Institute of Physics Publishing, Bristol, **1996**.
- [362] P. Coppens, *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [363] T. S. Koritsanszky, P. Coppens, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1583–1627.
- [364] P. Coppens, A. Volkov, *Acta Crystallogr.* **2004**, A60, 357–364.
- [365] B. Schiøtt, J. Overgaard, F. K. Larsen, B. B. Iversen, *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, 96, 23–31.
- [366] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [367] R. F. W. Bader, P. L. A. Popelier, T. A. Keith, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 647–659.
- [368] C. Gatti, *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 399–457.
- [369] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 5397–5403.
- [370] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1892–1918.
- [371] The official ELF website, <http://www.cpfs.mpg.de/ELF>.
- [372] A. Savin, B. Silvi, *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 1088–1096.
- [373] M. Calatayud, J. Andres, A. Beltran, B. Silvi, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, 105, 299–308.
- [374] B. Silvi, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 3081–3085.
- [375] M. Kohout, *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, 97, 651–658.
- [376] M. Kohout, F. R. Wagner, Y. Grin, *Theor. Chem. Acc.* **2002**, 108, 150–156.
- [377] R. Dronskowski, *Computational Chemistry of Solid State Materials: A Guide for Materials Scientists, Chemists, Physicists and others*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [378] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuss, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 186–188.
- [379] M. Kohout, A. Savin, *J. Comp. Chem.* **1997**, 18, 1431–1439.
- [380] M. Kohout, K. Pernal, F. R. Wagner, Y. Grin, *Theor. Chem. Acc.* **2004**, 112, 453–459.
- [381] M. Kohout, K. Pernal, F. R. Wagner, Y. Grin, *Theor. Chem. Acc.* **2005**, 113, 287–293.
- [382] M. Kohout, F. R. Wagner, Y. Grin, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, 119, 413–420.
- [383] P. W. V. Bezugly and, F. R. Wagner, M. Kohout, Y. Grin, *J. Comput. Chem.* **2008**, 29, 1198–1207.
- [384] M. Kohout, *Faraday Discuss.* **2007**, 135.
- [385] V. Bezugly, P. Wielgus, M. Kohout, F. R. Wagner, *J. Comput. Chem.* **2010**, 31, 1504–1519.
- [386] V. Bezugly, P. Wielgus, M. Kohout, F. R. Wagner, *J. Comput. Chem.* **2010**, 31, 2273–2285.
- [387] B. Silvi, A. Savin, *Nature* **1994**, 371, 683–686.
- [388] B. Silvi, I. Fourré, M. E. Alikhani, *Monatsh. Chem.* **2005**, 136, 855–879.
- [389] E. Chamorro, P. Fuentealba, A. Savin, *J. Comput. Chem.* **2003**, 24, 496–504.
- [390] F. Kraus, Dissertation, Universität Regensburg, **2005**.
- [391] TURBOMOLE v6.3 (2011), TURBOMOLE ist eine Entwicklung der Universität Karlsruhe und des Forschungszentrums Karlsruhe 1989–2007, TURBOMOLE GmbH seit 2007. <http://www.turbomole.com>.
- [392] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100.
- [393] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822–8824.
- [394] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 143–152.
- [395] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 3297–3305.
- [396] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1057–1065.
- [397] A. Klamt, G. Schürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [398] M. Kohout, DGrid, version 4.6, Radebeul, **2011**.
- [399] G. Schaftenaar, J. H. Noordik, *J. Comput. Aided Mol. Des.* **2000**, 14, 123–134.
- [400] A.-R. Allouche, *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 174–182.
- [401] U. Varetto, Molekel 5.4.
- [402] F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7366–7370.
- [403] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold., *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 735–746.

Anhang

Ergänzende Daten

Alle relevanten kristallografischen Daten der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Einkristallstrukturanalysen befinden sich auf dem beige-fügten Datenträger. Die angelegte Ordnerstruktur ist selbsterklärend. Jeder Datensatz enthält folgende Dateien:

<i>name.res</i>	Ergebnis der <i>least-squares</i> Verfeinerung in SHELX-Format
<i>name.hkl</i>	Reflex-Datei im HKLF4-Format
<i>name.cif</i>	kristallografische Informationsdatei (IUCr)
<i>name.fcf</i>	Strukturfaktoren-Datei

Die anhand des verfeinerten Strukturmodells ermittelten geometrischen Parameter wie Bindungslängen und -winkel sowie die Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen sind im Folgenden für jedes Kristallstrukturmodell unter Angabe der Symmetrioperationen zusammengefasst tabelliert.

Ebenso sind zusätzliche Daten zu den DFT-Rechnungen (optimierte Strukturdaten im xyz-Format, *name.xyz*) sowie die Ergebnisdateien der ELF-Populationsanalysen und die ELF als dreidimensionales *Gridfile* im *Gaussian Cube File* Format (*name.cube*) innerhalb eines gesonderten Ordners auf dem Datenträger enthalten.

Strukturchemische Daten zu $(\text{NH}_4)_3\text{AsSe}_4 \cdot 11\text{NH}_3$ in $P2_1/c$

1. Tabellen mit Bindungslängen [Å] und -winkeln [°]

Se(1)-As(1)	2.3012(12)	N(11)-H(11A)	0.885(19)	H(3B)-N(3)-H(3C)	114(3)
Se(2)-As(1)	2.3082(11)	N(11)-H(11B)	0.875(19)	H(3B)-N(3)-H(3D)	109(3)
Se(3)-As(1)	2.3194(12)	N(11)-H(11C)	0.887(19)	H(3C)-N(3)-H(3D)	108(3)
Se(4)-As(1)	2.3125(12)	N(12)-H(12A)	0.876(19)	H(4A)-N(4)-H(4B)	110(4)
N(1)-H(1A)	1.013(16)	N(12)-H(12B)	0.878(19)	H(4A)-N(4)-H(4C)	107(4)
N(1)-H(1B)	1.007(15)	N(12)-H(12C)	0.886(19)	H(4B)-N(4)-H(4C)	109(4)
N(1)-H(1C)	1.009(16)	N(13)-H(13A)	0.874(19)	H(5A)-N(5)-H(5B)	106(4)
N(1)-H(1D)	0.997(15)	N(13)-H(13B)	0.875(19)	H(5A)-N(5)-H(5C)	103(4)
N(2)-H(2A)	1.008(16)	N(13)-H(13C)	0.895(19)	H(5B)-N(5)-H(5C)	105(4)
N(2)-H(2B)	1.005(15)	N(14)-H(14A)	0.871(19)	H(6A)-N(6)-H(6B)	105(4)
N(2)-H(2C)	1.003(16)	N(14)-H(14B)	0.874(19)	H(6A)-N(6)-H(6C)	107(4)
N(2)-H(2D)	1.019(16)	N(14)-H(14C)	0.891(19)	H(6B)-N(6)-H(6C)	105(4)
N(3)-H(3A)	0.999(16)			H(7A)-N(7)-H(7B)	111(4)
N(3)-H(3B)	0.986(15)			H(7A)-N(7)-H(7C)	107(4)
N(3)-H(3C)	1.000(16)			H(7B)-N(7)-H(7C)	107(4)
N(3)-H(3D)	1.008(16)			H(8A)-N(8)-H(8B)	102(4)
N(4)-H(4A)	0.882(19)	Se(1)-As(1)-Se(2)	107.75(2)	H(8A)-N(8)-H(8C)	98(4)
N(4)-H(4B)	0.881(19)	Se(1)-As(1)-Se(3)	108.43(5)	H(8B)-N(8)-H(8C)	102(4)
N(4)-H(4C)	0.883(19)	Se(1)-As(1)-Se(4)	111.03(5)	H(9A)-N(9)-H(9B)	104(4)
N(5)-H(5A)	0.891(19)	Se(2)-As(1)-Se(3)	112.84(5)	H(9A)-N(9)-H(9C)	105(4)
N(5)-H(5B)	0.886(19)	Se(2)-As(1)-Se(4)	109.40(5)	H(9B)-N(9)-H(9C)	103(4)
N(5)-H(5C)	0.893(19)	Se(4)-As(1)-Se(3)	107.42(2)	H(10A)-N(10)-H(10B)	106(4)
N(6)-H(6A)	0.881(19)	H(1A)-N(1)-H(1B)	109(3)	H(10A)-N(10)-H(10C)	102(4)
N(6)-H(6B)	0.900(19)	H(1A)-N(1)-H(1C)	108(3)	H(10B)-N(10)-H(10C)	102(4)
N(6)-H(6C)	0.887(19)	H(1A)-N(1)-H(1D)	108(3)	H(11A)-N(11)-H(11B)	109(4)
N(7)-H(7A)	0.879(19)	H(1B)-N(1)-H(1C)	108(3)	H(11A)-N(11)-H(11C)	105(4)
N(7)-H(7B)	0.879(19)	H(1B)-N(1)-H(1D)	112(3)	H(11B)-N(11)-H(11C)	108(4)
N(7)-H(7C)	0.886(19)	H(1C)-N(1)-H(1D)	111(3)	H(12A)-N(12)-H(12B)	108(4)
N(8)-H(8A)	0.908(19)	H(2A)-N(2)-H(2B)	110(3)	H(12A)-N(12)-H(12C)	105(4)
N(8)-H(8B)	0.894(19)	H(2A)-N(2)-H(2C)	109(3)	H(12B)-N(12)-H(12C)	106(4)
N(8)-H(8C)	0.905(19)	H(2A)-N(2)-H(2D)	106(3)	H(13A)-N(13)-H(13B)	109(4)
N(9)-H(9A)	0.889(19)	H(2B)-N(2)-H(2C)	114(3)	H(13A)-N(13)-H(13C)	104(4)
N(9)-H(9B)	0.897(19)	H(2B)-N(2)-H(2D)	110(3)	H(13B)-N(13)-H(13C)	108(4)
N(9)-H(9C)	0.883(19)	H(2C)-N(2)-H(2D)	106(3)	H(14A)-N(14)-H(14B)	110(4)
N(10)-H(10A)	0.891(19)	H(3A)-N(3)-H(3B)	111(3)	H(14A)-N(14)-H(14C)	104(4)
N(10)-H(10B)	0.892(19)	H(3A)-N(3)-H(3C)	111(3)	H(14B)-N(14)-H(14C)	104(4)
N(10)-H(10C)	0.897(19)	H(3A)-N(3)-H(3D)	105(3)		

2. Wasserstoffbrückenbindungen mit Protonendonor und -akzeptorabständen [Å] und -winkeln [°]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1A)...N(6)	1.02	1.91	2.896(10)	163.6
N(1)-H(1B)...Se(1)#1	1.01	2.43	3.438(8)	174.9
N(1)-H(1C)...N(11)#2	1.01	1.95	2.917(10)	158.3
N(1)-H(1D)...Se(3)	1.00	2.54	3.507(7)	162.2
N(2)-H(2A)...Se(2)#1	1.01	2.58	3.506(8)	153.6
N(2)-H(2B)...N(9)#3	1.00	1.98	2.967(11)	170.0
N(2)-H(2C)...Se(4)	1.00	2.52	3.522(7)	178.0
N(2)-H(2D)...N(7)	1.01	1.95	2.921(10)	158.9
N(3)-H(3A)...N(13)	1.00	1.88	2.862(9)	166.2
N(3)-H(3B)...Se(3)	0.99	2.69	3.608(5)	155.1
N(3)-H(3C)...N(14)#4	0.99	1.88	2.874(9)	174.3
N(3)-H(3D)...N(4)	1.01	1.96	2.935(9)	162.6
N(4)-H(4B)...N(10)	0.88	2.71	3.259(10)	121.1
N(4)-H(4C)...Se(1)	0.88	2.85	3.542(7)	136.4
N(6)-H(6B)...N(4)#5	0.90	2.59	3.397(11)	149.1
N(7)-H(7B)...N(12)	0.88	2.77	3.421(11)	132.0
N(8)-H(8A)...N(5)#2	0.91	2.68	3.431(11)	140.3
N(8)-H(8C)...N(12)#4	0.90	2.33	3.233(10)	176.7
N(9)-H(9C)...N(10)#6	0.89	2.82	3.590(10)	145.6
N(10)-H(10C)...N(8)#7	0.90	2.53	3.417(8)	167.5
N(11)-H(11A)...N(8)#2	0.88	2.57	3.227(10)	132.6
N(11)-H(11C)...N(6)#8	0.89	2.72	3.438(10)	138.7
N(12)-H(12B)...N(7)#4	0.88	2.68	3.412(11)	141.7
N(12)-H(12C)...N(9)#9	0.88	2.65	3.267(11)	127.7
N(13)-H(13A)...N(11)#2	0.88	2.46	3.239(11)	147.7
N(13)-H(13C)...N(10)#10	0.90	2.28	3.105(10)	152.2
N(14)-H(14B)...N(12)	0.87	2.48	3.339(9)	167.5
N(14)-H(14C)...N(5)	0.89	2.58	3.361(9)	146.5

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x, -y+1/2, z-1/2 #2 -x+1, -y+1, -z #3 -x+1, -y, -z
 #4 -x+1, y+1/2, -z+1/2 #5 -x, y-1/2, -z+1/2 #6 -x+1, y-1/2, -z+1/2
 #7 x, -y+3/2, z+1/2 #8 x+1, y, z #9 x, -y+1/2, z+1/2
 #10 x, -y+3/2, z-1/2

Strukturchemische Daten zu $[Na(NH_3)_4]_3SbSe_4$ in $I\bar{4}3m$

1. Tabellen mit Bindungslängen [Å] und -winkeln [°]

Sb(1)-Se(3)	2.4892(12)	Se(3)-Sb(1)-Se(3)#2	109.471	N(12)-Na(2)-N(12)#5	104.6(5)
Sb(1)-Se(3)#1	2.4892(12)	Se(3)#2-Sb(1)-Se(3)#3	109.471	N(12)-Na(2)-N(12)#6	111.9(3)
Sb(1)-Se(3)#2	2.4892(12)	Se(3)-Sb(1)-Se(3)#3	109.471	Na(2)-N(12)-H(12B)	108.5(7)
Sb(1)-Se(3)#3	2.4892(12)	Se(3)-Sb(1)-Se(3)#1	109.471	Na(2)-N(12)-H(12A)	109.0(6)
Na(2)-N(12)#4	2.393(9)	Se(3)#2-Sb(1)-Se(3)#1	109.471	H(12B)-N(12)-H(12A)	109.8(7)
Na(2)-N(12)#5	2.393(9)	Se(3)#1-Sb(1)-Se(3)#3	109.471		
Na(2)-N(12)#6	2.393(9)	N(12)-Na(2)-N(12)#4	111.9(3)		
Na(2)-N(12)	2.393(9)	N(12)#6-Na(2)-N(12)#5	111.9(3)		
N(12)-H(12B)	0.913(10)	N(12)#4-Na(2)-N(12)#5	111.9(3)		
N(12)-H(12A)	0.903(5)	N(12)#4-Na(2)-N(12)#6	104.6(5)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 y, -x+1, -z+1 #2 -y+1, x, -z+1 #3 -x+1, -y+1, z #4 -y, x, -z+1 #5 -x, -y, z #6 y, -x, -z+1

Strukturchemische Daten zu $[Rb(18\text{-Krone-6})]_2RbAsS_3 \cdot 8NH_3$ in $P2_1/c$

1. Tabellen mit Bindungslängen [Å]

Rb(1)-S(2)	3.3726(18)	0(5)-Rb(3)#1	3.036(5)	C(19)-H(19B)	0.9700
Rb(1)-S(3)	3.475(2)	0(5)-C(9)	1.432(8)	C(19)-C(20)	1.489(9)
Rb(1)-S(1)	3.414(2)	0(5)-C(8)	1.416(7)	C(24)-H(24A)	0.9700
Rb(1)-O(2)	3.135(4)	0(9)-C(17)	1.427(7)	C(24)-H(24B)	0.9700
Rb(1)-O(3)	3.154(4)	0(9)-C(16)	1.427(8)	N(2)-H(2A)	0.8900
Rb(1)-O(4)	3.204(4)	0(8)-C(14)	1.419(8)	N(2)-H(2B)	0.8900
Rb(1)-O(5)	3.055(5)	0(8)-C(15)	1.443(8)	N(2)-H(2C)	0.8900
Rb(1)-O(6)	3.224(5)	0(10)-C(18)	1.430(8)	C(3)-H(3A)	0.9700
Rb(1)-O(1)	2.992(5)	0(10)-C(19)	1.407(8)	C(3)-H(3B)	0.9700
Rb(1)-N(1)	3.548(8)	0(11)-C(21)	1.421(8)	C(3)-C(4)	1.512(9)
Rb(2)-S(3)	3.5167(19)	0(11)-C(20)	1.428(7)	C(7)-H(7A)	0.9700
Rb(2)-S(1)	3.610(2)	0(6)-C(11)	1.439(8)	C(7)-H(7B)	0.9700
Rb(2)-O(12)	3.013(4)	0(6)-C(10)	1.414(7)	C(7)-C(8)	1.519(9)
Rb(2)-O(7)	3.246(5)	0(1)-C(12)	1.424(8)	C(15)-H(15A)	0.9700
Rb(2)-O(9)	3.129(4)	0(1)-C(1)	1.435(7)	C(15)-H(15B)	0.9700
Rb(2)-O(8)	3.051(4)	C(6)-H(6A)	0.9700	C(15)-C(16)	1.492(9)
Rb(2)-O(10)	2.924(4)	C(6)-H(6B)	0.9700	C(21)-H(21A)	0.9700
Rb(2)-O(11)	3.125(5)	C(6)-C(5)	1.500(9)	C(21)-H(21B)	0.9700
Rb(2)-N(3)	3.114(7)	N(1)-H(1A)	0.8900	C(17)-H(17A)	0.9700
Rb(2)-N(2)	3.506(8)	N(1)-H(1B)	0.8900	C(17)-H(17B)	0.9700
Rb(3)-S(2)	3.5652(18)	N(1)-H(1C)	0.8900	C(4)-H(4A)	0.9700
Rb(3)-S(2)#2	3.4462(18)	C(14)-H(14A)	0.9700	C(4)-H(4B)	0.9700
Rb(3)-S(3)	3.2869(18)	C(14)-H(14B)	0.9700	C(9)-H(9A)	0.9700
Rb(3)-S(1)#2	3.3127(19)	C(14)-C(13)	1.497(9)	C(9)-H(9B)	0.9700
Rb(3)-O(5)#2	3.036(5)	C(13)-H(13A)	0.9700	C(9)-C(10)	1.473(9)
Rb(3)-O(1)	3.028(5)	C(13)-H(13B)	0.9700	C(8)-H(8A)	0.9700
As(1)-S(2)	2.241(2)	C(18)-H(18A)	0.9700	C(8)-H(8B)	0.9700
As(1)-S(3)	2.2582(17)	C(18)-H(18B)	0.9700	C(11)-H(11A)	0.9700
As(1)-S(1)	2.2606(18)	C(18)-C(17)	1.501(9)	C(11)-H(11B)	0.9700
S(2)-Rb(3)#1	3.4462(18)	C(12)-H(12A)	0.9700	C(10)-H(10A)	0.9700
S(1)-Rb(3)#1	3.3127(19)	C(12)-H(12B)	0.9700	C(10)-H(10B)	0.9700
O(12)-C(23)	1.430(8)	C(12)-C(11)	1.495(9)	C(16)-H(16A)	0.9700
O(12)-C(22)	1.412(8)	C(23)-H(23A)	0.9700	C(16)-H(16B)	0.9700
O(2)-C(3)	1.413(8)	C(23)-H(23B)	0.9700	C(20)-H(20A)	0.9700
O(2)-C(2)	1.427(8)	C(23)-C(24)	1.479(9)	C(20)-H(20B)	0.9700
O(7)-C(13)	1.423(8)	C(5)-H(5A)	0.9700	C(1)-H(1D)	0.9700
O(7)-C(24)	1.399(8)	C(5)-H(5B)	0.9700	C(1)-H(1E)	0.9700
O(3)-C(5)	1.388(8)	C(22)-H(22A)	0.9700	C(1)-C(2)	1.521(9)
O(3)-C(4)	1.430(8)	C(22)-H(22B)	0.9700	C(2)-H(2D)	0.9700
O(4)-C(6)	1.432(8)	C(22)-C(21)	1.492(9)	C(2)-H(2E)	0.9700
O(4)-C(7)	1.434(7)	C(19)-H(19A)	0.9700		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x, y-1/2, -z+3/2 #2 -x, y+1/2, -z+3/2

2. Tabellen mit Bindungswinkeln [°]

S(2)-Rb(1)-S(3)	62.23(4)	Rb(1)-S(2)-Rb(3)	78.63(4)	0(12)-C(22)-H(22A)	109.9
S(2)-Rb(1)-S(1)	63.65(4)	Rb(1)-S(2)-Rb(3)#1	78.38(4)	0(12)-C(22)-H(22B)	109.9
S(2)-Rb(1)-N(1)	130.36(13)	Rb(3)#1-S(2)-Rb(3)	156.62(6)	0(12)-C(22)-C(21)	109.1(6)
S(3)-Rb(1)-N(1)	150.52(13)	As(1)-S(2)-Rb(1)	78.60(5)	H(22A)-C(22)-H(22B)	108.3
S(1)-Rb(1)-S(3)	62.07(4)	As(1)-S(2)-Rb(3)#1	89.55(6)	C(21)-C(22)-H(22A)	109.9
S(1)-Rb(1)-N(1)	145.45(13)	As(1)-S(2)-Rb(3)	90.04(5)	C(21)-C(22)-H(22B)	109.9
O(2)-Rb(1)-S(2)	134.94(9)	Rb(1)-S(3)-Rb(2)	109.15(5)	0(10)-C(19)-H(19A)	110.4
O(2)-Rb(1)-S(3)	89.80(10)	Rb(3)-S(3)-Rb(1)	81.10(4)	0(10)-C(19)-H(19B)	110.4
O(2)-Rb(1)-S(1)	135.23(10)	Rb(3)-S(3)-Rb(2)	167.30(6)	0(10)-C(19)-C(20)	106.8(6)
O(2)-Rb(1)-O(3)	52.64(11)	As(1)-S(3)-Rb(1)	76.12(5)	H(19A)-C(19)-H(19B)	108.6
O(2)-Rb(1)-O(4)	96.86(11)	As(1)-S(3)-Rb(2)	78.71(5)	C(20)-C(19)-H(19A)	110.4
O(2)-Rb(1)-O(6)	95.88(12)	As(1)-S(3)-Rb(3)	97.12(6)	C(20)-C(19)-H(19B)	110.4
O(2)-Rb(1)-N(1)	62.53(16)	Rb(1)-S(1)-Rb(2)	108.39(5)	0(7)-C(24)-C(23)	109.8(6)
O(3)-Rb(1)-S(2)	163.28(10)	Rb(3)#1-S(1)-Rb(1)	79.65(5)	0(7)-C(24)-H(24A)	109.7
O(3)-Rb(1)-S(3)	106.84(10)	Rb(3)#1-S(1)-Rb(2)	164.39(6)	0(7)-C(24)-H(24B)	109.7
O(3)-Rb(1)-S(1)	100.42(10)	As(1)-S(1)-Rb(1)	77.45(5)	C(23)-C(24)-H(24A)	109.7
O(3)-Rb(1)-O(4)	52.68(11)	As(1)-S(1)-Rb(2)	76.59(5)	C(23)-C(24)-H(24B)	109.7
O(3)-Rb(1)-O(6)	122.76(13)	As(1)-S(1)-Rb(3)#1	92.65(6)	H(24A)-C(24)-H(24B)	108.2
O(3)-Rb(1)-N(1)	65.56(15)	C(23)-O(12)-Rb(2)	123.9(4)	Rb(2)-N(2)-H(2A)	109.5

0(4)-Rb(1)-S(2)	127.30(8)	C(22)-0(12)-Rb(2)	119.0(3)	Rb(2)-N(2)-H(2B)	109.5
0(4)-Rb(1)-S(3)	141.73(10)	C(22)-0(12)-C(23)	110.1(5)	Rb(2)-N(2)-H(2C)	109.5
0(4)-Rb(1)-S(1)	88.06(10)	C(3)-0(2)-Rb(1)	112.8(4)	H(2A)-N(2)-H(2B)	109.5
0(4)-Rb(1)-0(6)	95.83(12)	C(3)-0(2)-C(2)	110.4(5)	H(2A)-N(2)-H(2C)	109.5
0(4)-Rb(1)-N(1)	58.00(15)	C(2)-0(2)-Rb(1)	100.8(4)	H(2B)-N(2)-H(2C)	109.5
0(5)-Rb(1)-S(2)	81.38(9)	C(13)-0(7)-Rb(2)	109.5(4)	0(2)-C(3)-H(3A)	110.1
0(5)-Rb(1)-S(3)	140.96(9)	C(24)-0(7)-Rb(2)	107.4(4)	0(2)-C(3)-H(3B)	110.1
0(5)-Rb(1)-S(1)	90.29(10)	C(24)-0(7)-C(13)	111.8(5)	0(2)-C(3)-C(4)	108.0(6)
0(5)-Rb(1)-0(2)	127.96(13)	C(5)-0(3)-Rb(1)	120.4(3)	H(3A)-C(3)-H(3B)	108.4
0(5)-Rb(1)-0(3)	104.83(12)	C(5)-0(3)-C(4)	112.5(5)	C(4)-C(3)-H(3A)	110.1
0(5)-Rb(1)-0(4)	53.72(11)	C(4)-0(3)-Rb(1)	121.4(4)	C(4)-C(3)-H(3B)	110.1
0(5)-Rb(1)-0(6)	54.06(12)	C(6)-0(4)-Rb(1)	102.3(4)	0(4)-C(7)-H(7A)	110.2
0(5)-Rb(1)-N(1)	65.43(16)	C(6)-0(4)-C(7)	110.1(5)	0(4)-C(7)-H(7B)	110.2
0(6)-Rb(1)-S(2)	73.56(9)	C(7)-0(4)-Rb(1)	102.0(4)	0(4)-C(7)-C(8)	107.7(6)
0(6)-Rb(1)-S(3)	121.01(9)	Rb(3)#1-0(5)-Rb(1)	90.05(14)	H(7A)-C(7)-H(7B)	108.5
0(6)-Rb(1)-S(1)	127.99(8)	C(9)-0(5)-Rb(1)	121.6(4)	C(8)-C(7)-H(7A)	110.2
0(6)-Rb(1)-N(1)	57.27(15)	C(9)-0(5)-Rb(3)#1	107.8(4)	C(8)-C(7)-H(7B)	110.2
0(1)-Rb(1)-S(2)	86.35(9)	C(8)-0(5)-Rb(1)	122.2(4)	0(8)-C(15)-H(15A)	110.0
0(1)-Rb(1)-S(3)	84.72(10)	C(8)-0(5)-Rb(3)#1	96.1(4)	0(8)-C(15)-H(15B)	110.0
0(1)-Rb(1)-S(1)	142.47(10)	C(8)-0(5)-C(9)	110.8(5)	0(8)-C(15)-C(16)	108.3(6)
0(1)-Rb(1)-0(2)	54.65(11)	C(17)-0(9)-Rb(2)	101.4(4)	H(15A)-C(15)-H(15B)	108.4
0(1)-Rb(1)-0(3)	105.93(12)	C(17)-0(9)-C(16)	110.3(5)	C(16)-C(15)-H(15A)	110.0
0(1)-Rb(1)-0(4)	129.26(13)	C(16)-0(9)-Rb(2)	99.0(4)	C(16)-C(15)-H(15B)	110.0
0(1)-Rb(1)-0(5)	107.84(13)	C(14)-0(8)-Rb(2)	125.0(4)	0(11)-C(21)-C(22)	107.6(6)
0(1)-Rb(1)-0(6)	54.24(12)	C(14)-0(8)-C(15)	110.4(5)	0(11)-C(21)-H(21A)	110.2
0(1)-Rb(1)-N(1)	71.29(16)	C(15)-0(8)-Rb(2)	118.4(3)	0(11)-C(21)-H(21B)	110.2
S(3)-Rb(2)-S(1)	59.77(4)	C(18)-0(10)-Rb(2)	122.4(3)	C(22)-C(21)-H(21A)	110.2
0(12)-Rb(2)-S(3)	149.67(10)	C(19)-0(10)-Rb(2)	123.4(4)	C(22)-C(21)-H(21B)	110.2
0(12)-Rb(2)-S(1)	95.24(10)	C(19)-0(10)-C(18)	113.0(5)	H(21A)-C(21)-H(21B)	108.5
0(12)-Rb(2)-0(7)	53.45(11)	C(21)-0(11)-Rb(2)	98.6(4)	0(9)-C(17)-C(18)	107.4(6)
0(12)-Rb(2)-0(9)	132.42(14)	C(21)-0(11)-C(20)	111.5(5)	0(9)-C(17)-H(17A)	110.2
0(12)-Rb(2)-0(8)	105.91(12)	C(20)-0(11)-Rb(2)	100.6(4)	0(9)-C(17)-H(17B)	110.2
0(12)-Rb(2)-0(11)	54.75(11)	C(11)-0(6)-Rb(1)	102.5(4)	C(18)-C(17)-H(17A)	110.2
0(12)-Rb(2)-N(3)	91.84(14)	C(10)-0(6)-Rb(1)	103.4(4)	C(18)-C(17)-H(17B)	110.2
0(12)-Rb(2)-N(2)	74.72(15)	C(10)-0(6)-C(11)	111.1(5)	H(17A)-C(17)-H(17B)	108.5
0(7)-Rb(2)-S(1)	136.22(9)	Rb(1)-0(1)-Rb(3)	93.87(14)	0(3)-C(4)-C(3)	108.6(5)
0(7)-Rb(2)-S(1)	140.23(9)	C(12)-0(1)-Rb(1)	124.0(4)	0(3)-C(4)-H(4A)	110.0
0(7)-Rb(2)-N(2)	58.95(14)	C(12)-0(1)-Rb(3)	97.5(4)	0(3)-C(4)-H(4B)	110.0
0(9)-Rb(2)-S(3)	77.89(10)	C(12)-0(1)-C(1)	109.4(5)	C(3)-C(4)-H(4A)	110.0
0(9)-Rb(2)-S(1)	122.89(9)	C(1)-0(1)-Rb(1)	121.7(4)	C(3)-C(4)-H(4B)	110.0
0(9)-Rb(2)-0(7)	96.79(12)	C(1)-0(1)-Rb(3)	101.5(4)	H(4A)-C(4)-H(4B)	108.4
0(9)-Rb(2)-N(2)	57.71(15)	0(4)-C(6)-H(6A)	110.2	0(5)-C(9)-H(9A)	109.7
0(8)-Rb(2)-S(3)	92.55(10)	0(4)-C(6)-H(6B)	110.2	0(5)-C(9)-H(9B)	109.7
0(8)-Rb(2)-S(1)	149.47(10)	0(4)-C(6)-C(5)	107.4(6)	0(5)-C(9)-C(10)	109.7(6)
0(8)-Rb(2)-0(7)	52.63(11)	H(6A)-C(6)-H(6B)	108.5	H(9A)-C(9)-H(9B)	108.2
0(8)-Rb(2)-0(9)	55.08(11)	C(5)-C(6)-H(6A)	110.2	C(10)-C(9)-H(9A)	109.7
0(8)-Rb(2)-0(11)	131.39(13)	C(5)-C(6)-H(6B)	110.2	C(10)-C(9)-H(9B)	109.7
0(8)-Rb(2)-N(3)	95.93(14)	Rb(1)-N(1)-H(1A)	109.5	0(5)-C(8)-C(7)	108.8(6)
0(8)-Rb(2)-N(2)	65.12(16)	Rb(1)-N(1)-H(1B)	109.5	0(5)-C(8)-H(8A)	109.9
0(10)-Rb(2)-S(3)	88.15(10)	Rb(1)-N(1)-H(1C)	109.5	0(5)-C(8)-H(8B)	109.9
0(10)-Rb(2)-S(1)	85.39(10)	H(1A)-N(1)-H(1B)	109.5	C(7)-C(8)-H(8A)	109.9
0(10)-Rb(2)-0(12)	108.01(12)	H(1A)-N(1)-H(1C)	109.5	C(7)-C(8)-H(8B)	109.9
0(10)-Rb(2)-0(7)	124.41(14)	H(1B)-N(1)-H(1C)	109.5	H(8A)-C(8)-H(8B)	108.3
0(10)-Rb(2)-0(9)	54.86(11)	0(8)-C(14)-H(14A)	109.7	0(6)-C(11)-C(12)	109.2(5)
0(10)-Rb(2)-0(8)	107.92(12)	0(8)-C(14)-H(14B)	109.7	0(6)-C(11)-H(11A)	109.8
0(10)-Rb(2)-0(11)	54.99(12)	0(8)-C(14)-C(13)	109.7(6)	0(6)-C(11)-H(11B)	109.8
0(10)-Rb(2)-N(3)	142.68(15)	H(14A)-C(14)-H(14B)	108.2	C(12)-C(11)-H(11A)	109.8
0(10)-Rb(2)-N(2)	65.71(15)	C(13)-C(14)-H(14A)	109.7	C(12)-C(11)-H(11B)	109.8
0(11)-Rb(2)-S(3)	127.13(9)	C(13)-C(14)-H(14B)	109.7	H(11A)-C(11)-H(11B)	108.3
0(11)-Rb(2)-S(1)	78.88(10)	0(7)-C(13)-C(14)	108.2(5)	0(6)-C(10)-C(9)	110.8(5)
0(11)-Rb(2)-0(7)	96.59(12)	0(7)-C(13)-H(13A)	110.1	0(6)-C(10)-H(10A)	109.5
0(11)-Rb(2)-0(9)	102.25(12)	0(7)-C(13)-H(13B)	110.1	0(6)-C(10)-H(10B)	109.5
0(11)-Rb(2)-N(2)	66.63(16)	C(14)-C(13)-H(13A)	110.1	C(9)-C(10)-H(10A)	109.5
N(3)-Rb(2)-S(3)	61.92(11)	C(14)-C(13)-H(13B)	110.1	C(9)-C(10)-H(10B)	109.5
N(3)-Rb(2)-S(1)	61.01(11)	H(13A)-C(13)-H(13B)	108.4	H(10A)-C(10)-H(10B)	108.1
N(3)-Rb(2)-0(7)	92.86(14)	0(10)-C(18)-H(18A)	109.8	0(9)-C(16)-C(15)	109.0(6)
N(3)-Rb(2)-0(9)	129.74(14)	0(10)-C(18)-H(18B)	109.8	0(9)-C(16)-H(16A)	109.9
N(3)-Rb(2)-0(11)	125.46(14)	0(10)-C(18)-C(17)	109.3(6)	0(9)-C(16)-H(16B)	109.9
N(3)-Rb(2)-N(2)	151.57(16)	H(18A)-C(18)-H(18B)	108.3	C(15)-C(16)-H(16A)	109.9
N(2)-Rb(2)-S(3)	135.55(12)	C(17)-C(18)-H(18A)	109.8	C(15)-C(16)-H(16B)	109.9
N(2)-Rb(2)-S(1)	143.57(13)	C(17)-C(18)-H(18B)	109.8	H(16A)-C(16)-H(16B)	108.3
S(2)#2-Rb(3)-S(2)	168.37(2)	0(1)-C(12)-H(12A)	110.1	0(11)-C(20)-C(19)	108.7(6)
S(3)-Rb(3)-S(2)#2	128.25(5)	0(1)-C(12)-H(12B)	110.1	0(11)-C(20)-H(20A)	110.0
S(3)-Rb(3)-S(2)	62.05(4)	0(1)-C(12)-C(11)	108.1(6)	0(11)-C(20)-H(20B)	110.0
S(3)-Rb(3)-S(1)#2	167.51(5)	H(12A)-C(12)-H(12B)	108.4	C(19)-C(20)-H(20A)	110.0
S(1)#2-Rb(3)-S(2)#2	63.90(4)	C(11)-C(12)-H(12A)	110.1	C(19)-C(20)-H(20B)	110.0
S(1)#2-Rb(3)-S(2)	105.56(4)	C(11)-C(12)-H(12B)	110.1	H(20A)-C(20)-H(20B)	108.3
0(5)#2-Rb(3)-S(2)	95.71(9)	0(12)-C(23)-H(23A)	109.8	0(1)-C(1)-H(1D)	110.1
0(5)#2-Rb(3)-S(2)#2	80.45(9)	0(12)-C(23)-H(23B)	109.8	0(1)-C(1)-H(1E)	110.1
0(5)#2-Rb(3)-S(3)	87.39(9)	0(12)-C(23)-C(24)	109.2(6)	0(1)-C(1)-C(2)	108.0(6)
0(5)#2-Rb(3)-S(1)#2	92.58(9)	H(23A)-C(23)-H(23B)	108.3	H(1D)-C(1)-H(1E)	108.4
0(1)-Rb(3)-S(2)	82.46(9)	C(24)-C(23)-H(23A)	109.8	C(2)-C(1)-H(1D)	110.1
0(1)-Rb(3)-S(2)#2	102.25(9)	C(24)-C(23)-H(23B)	109.8	C(2)-C(1)-H(1E)	110.1
0(1)-Rb(3)-S(3)	87.54(10)	0(3)-C(5)-C(6)	109.0(6)	0(2)-C(2)-C(1)	108.4(6)
0(1)-Rb(3)-S(1)#2	92.50(10)	0(3)-C(5)-H(5A)	109.9	0(2)-C(2)-H(2D)	110.0
0(1)-Rb(3)-0(5)#2	174.90(13)	0(3)-C(5)-H(5B)	109.9	0(2)-C(2)-H(2E)	110.0
S(2)-As(1)-S(3)	103.77(7)	C(6)-C(5)-H(5A)	109.9	C(1)-C(2)-H(2D)	110.0
S(2)-As(1)-S(1)	105.30(7)	C(6)-C(5)-H(5B)	109.9	C(1)-C(2)-H(2E)	110.0
S(3)-As(1)-S(1)	103.63(6)	H(5A)-C(5)-H(5B)	108.3	H(2D)-C(2)-H(2E)	108.4

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
#1 -x,y,-1/2,-z+3/2 #2 -x,y+1/2,-z+3/2

Strukturchemische Daten zu $[K(18\text{-Krone-6})]_2\text{As}_4\text{S}_6 \cdot 3.5\text{NH}_3$ in $P\bar{1}$

1. Tabellen mit Bindungslängen [Å]

As(3)-As(4)	2.5533(6)	0(12)-C(23)	1.422(4)	C(21)-H(21B)	0.9900
As(3)-S(5)	2.2169(10)	0(3)-C(5)	1.414(5)	C(21)-C(22)	1.487(5)
As(3)-S(3)	2.2084(10)	0(3)-C(4)	1.422(5)	C(17)-H(17A)	0.9900
As(2)-S(2)	2.1259(10)	0(8)-C(15)	1.420(5)	C(17)-H(17B)	0.9900
As(2)-S(5)	2.3265(10)	0(8)-C(14)	1.428(4)	C(24)-H(24A)	0.9900
As(2)-S(6)	2.3145(11)	0(5)-C(8)	1.426(4)	C(24)-H(24B)	0.9900
As(1)-S(4)	2.3347(11)	0(5)-C(9)	1.415(5)	C(24)-C(23)	1.491(5)
As(1)-S(1)	2.1211(10)	0(2)-C(3)	1.422(5)	C(22)-H(22A)	0.9900
As(1)-S(3)	2.3103(10)	0(2)-C(2)	1.420(5)	C(22)-H(22B)	0.9900
As(4)-S(4)	2.2042(11)	C(11)-H(11A)	0.9900	C(10)-H(10A)	0.9900
As(4)-S(6)	2.2224(11)	C(11)-H(11B)	0.9900	C(10)-H(10B)	0.9900
K(1)-S(2)	3.3468(12)	C(11)-C(12)	1.481(5)	C(10)-C(9)	1.485(6)
K(1)-S(5)	3.3938(13)	0(11)-C(21)	1.422(4)	C(15)-H(15A)	0.9900
K(1)-O(6)	2.915(3)	0(11)-C(20)	1.420(4)	C(15)-H(15B)	0.9900
K(1)-O(4)	2.977(3)	C(5)-H(5A)	0.9900	C(23)-H(23A)	0.9900
K(1)-O(1)	2.789(3)	C(5)-H(5B)	0.9900	C(23)-H(23B)	0.9900
K(1)-O(3)	2.838(3)	C(5)-C(6)	1.501(6)	C(4)-H(4A)	0.9900
K(1)-O(5)	2.887(3)	0(7)-C(24)	1.417(5)	C(4)-H(4B)	0.9900
K(1)-O(2)	2.953(3)	0(7)-C(13)	1.424(5)	C(4)-C(3)	1.487(6)
K(1)-N(1)	3.0144(9)	C(7)-H(7A)	0.9900	C(20)-H(20A)	0.9900
K(2)-S(2)	3.2737(12)	C(7)-H(7B)	0.9900	C(20)-H(20B)	0.9900
K(2)-O(10)	2.879(2)	C(7)-C(8)	1.487(6)	C(20)-C(19)	1.486(5)
K(2)-O(9)	2.782(3)	C(18)-H(18A)	0.9900	C(13)-H(13A)	0.9900
K(2)-O(12)	2.820(3)	C(18)-H(18B)	0.9900	C(13)-H(13B)	0.9900
K(2)-O(8)	2.824(3)	C(18)-C(17)	1.493(5)	C(13)-C(14)	1.492(6)
K(2)-O(11)	2.809(2)	C(16)-H(16A)	0.9900	N(1)-K(1)#1	3.0144(9)
K(2)-O(7)	2.743(2)	C(16)-H(16B)	0.9900	C(3)-H(3A)	0.9900
K(2)-N(2)	2.926(3)	C(16)-C(15)	1.487(5)	C(3)-H(3B)	0.9900
O(10)-C(18)	1.417(5)	C(6)-H(6A)	0.9900	C(2)-H(2D)	0.9900
O(10)-C(19)	1.423(4)	C(6)-H(6B)	0.9900	C(2)-H(2E)	0.9900
O(6)-C(11)	1.425(5)	N(2)-H(2A)	0.9100	C(14)-H(14A)	0.9900
O(6)-C(10)	1.423(5)	N(2)-H(2B)	0.9100	C(14)-H(14B)	0.9900
O(4)-C(7)	1.426(5)	N(2)-H(2C)	0.9100	C(19)-H(19A)	0.9900
O(4)-C(6)	1.417(5)	C(1)-H(1A)	0.9900	C(19)-H(19B)	0.9900
O(1)-C(1)	1.418(4)	C(1)-H(1B)	0.9900	C(8)-H(8A)	0.9900
O(1)-C(12)	1.420(5)	C(1)-C(2)	1.491(6)	C(8)-H(8B)	0.9900
O(9)-C(16)	1.430(4)	C(12)-H(12A)	0.9900	C(9)-H(9A)	0.9900
O(9)-C(17)	1.414(4)	C(12)-H(12B)	0.9900	C(9)-H(9B)	0.9900
O(12)-C(22)	1.421(4)	C(21)-H(21A)	0.9900		

2. Tabellen mit Bindungswinkeln [°]

S(5)-As(3)-As(4)	101.13(3)	C(7)-O(4)-K(1)	111.3(2)	0(9)-C(17)-H(17A)	109.9
S(3)-As(3)-As(4)	100.00(3)	C(6)-O(4)-K(1)	105.0(2)	0(9)-C(17)-H(17B)	109.9
S(3)-As(3)-S(5)	105.46(4)	C(6)-O(4)-C(7)	111.7(3)	C(18)-C(17)-H(17A)	109.9
S(2)-As(2)-S(5)	100.31(4)	C(1)-O(1)-K(1)	120.5(2)	C(18)-C(17)-H(17B)	109.9
S(2)-As(2)-S(6)	101.68(4)	C(1)-O(1)-C(12)	111.0(3)	H(17A)-C(17)-H(17B)	108.3
S(6)-As(2)-S(5)	92.90(4)	C(12)-O(1)-K(1)	119.2(2)	0(7)-C(24)-H(24A)	110.1
S(1)-As(1)-S(4)	103.97(4)	C(16)-O(9)-K(2)	114.0(2)	0(7)-C(24)-H(24B)	110.1
S(1)-As(1)-S(3)	104.58(4)	C(17)-O(9)-K(2)	115.2(2)	0(7)-C(24)-C(23)	108.1(3)
S(3)-As(1)-S(4)	92.05(4)	C(17)-O(9)-C(16)	112.7(3)	H(24A)-C(24)-H(24B)	108.4
S(4)-As(4)-As(3)	100.38(3)	C(22)-O(12)-K(2)	110.6(2)	C(23)-C(24)-H(24A)	110.1
S(4)-As(4)-S(6)	110.05(4)	C(22)-O(12)-C(23)	111.1(3)	C(23)-C(24)-H(24B)	110.1
S(6)-As(4)-As(3)	99.24(3)	C(23)-O(12)-K(2)	110.8(2)	0(12)-C(22)-C(21)	110.3(3)
S(2)-K(1)-S(5)	60.99(3)	C(5)-O(3)-K(1)	120.2(2)	0(12)-C(22)-H(22A)	109.6
0(6)-K(1)-S(2)	126.03(6)	C(5)-O(3)-C(4)	111.8(3)	0(12)-C(22)-H(22B)	109.6
0(6)-K(1)-S(5)	109.80(6)	C(4)-O(3)-K(1)	120.1(2)	C(21)-C(22)-H(22A)	109.6
0(6)-K(1)-O(4)	108.41(7)	C(15)-O(8)-K(2)	114.3(2)	C(21)-C(22)-H(22B)	109.6
0(6)-K(1)-O(2)	110.59(7)	C(15)-O(8)-C(14)	112.7(3)	H(22A)-C(22)-H(22B)	108.1
0(6)-K(1)-N(1)	71.80(5)	C(14)-O(8)-K(2)	111.4(2)	0(6)-C(10)-H(10A)	109.8
0(4)-K(1)-S(2)	117.79(6)	C(8)-O(5)-K(1)	120.6(2)	0(6)-C(10)-H(10B)	109.8
0(4)-K(1)-S(5)	75.03(5)	C(9)-O(5)-K(1)	119.1(2)	0(6)-C(10)-C(9)	109.2(3)
0(4)-K(1)-N(1)	68.95(5)	C(9)-O(5)-C(8)	111.1(3)	H(10A)-C(10)-H(10B)	108.3
0(1)-K(1)-S(2)	87.98(6)	C(3)-O(2)-K(1)	109.0(2)	C(9)-C(10)-H(10A)	109.8
0(1)-K(1)-S(5)	133.24(6)	C(2)-O(2)-K(1)	104.7(2)	C(9)-C(10)-H(10B)	109.8
0(1)-K(1)-O(6)	59.46(7)	C(2)-O(2)-C(3)	111.3(3)	0(8)-C(15)-C(16)	109.1(3)
0(1)-K(1)-O(4)	150.65(8)	0(6)-C(11)-H(11A)	109.7	0(8)-C(15)-H(15A)	109.9
0(1)-K(1)-O(3)	117.01(8)	0(6)-C(11)-H(11B)	109.7	0(8)-C(15)-H(15B)	109.9
0(1)-K(1)-O(5)	117.34(8)	0(6)-C(11)-C(12)	109.6(3)	C(16)-C(15)-H(15A)	109.9
0(1)-K(1)-O(2)	58.82(7)	H(11A)-C(11)-H(11B)	108.2	C(16)-C(15)-H(15B)	109.9
0(1)-K(1)-N(1)	81.71(5)	C(12)-C(11)-H(11A)	109.7	H(15A)-C(15)-H(15B)	108.3
0(3)-K(1)-S(2)	82.19(5)	C(12)-C(11)-H(11B)	109.7	0(12)-C(23)-C(24)	110.3(3)
0(3)-K(1)-S(5)	93.93(6)	C(21)-O(11)-K(2)	115.3(2)	0(12)-C(23)-H(23A)	109.6
0(3)-K(1)-O(6)	149.29(8)	C(20)-O(11)-K(2)	118.2(2)	0(12)-C(23)-H(23B)	109.6
0(3)-K(1)-O(4)	58.22(7)	C(20)-O(11)-C(21)	112.1(3)	C(24)-C(23)-H(23A)	109.6
0(3)-K(1)-O(5)	115.33(8)	0(3)-C(5)-H(5A)	109.8	C(24)-C(23)-H(23B)	109.6
0(3)-K(1)-O(2)	58.21(7)	0(3)-C(5)-H(5B)	109.8	H(23A)-C(23)-H(23B)	108.1
0(3)-K(1)-N(1)	77.50(5)	0(3)-C(5)-C(6)	109.2(3)	0(3)-C(4)-H(4A)	109.8
0(5)-K(1)-S(2)	131.14(6)	H(5A)-C(5)-H(5B)	108.3	0(3)-C(4)-H(4B)	109.8
0(5)-K(1)-S(5)	72.11(5)	C(6)-C(5)-H(5A)	109.8	0(3)-C(4)-C(3)	109.2(3)
0(5)-K(1)-O(6)	57.90(7)	C(6)-C(5)-H(5B)	109.8	H(4A)-C(4)-H(4B)	108.3
0(5)-K(1)-O(4)	57.15(7)	C(24)-O(7)-K(2)	114.3(2)	C(3)-C(4)-H(4A)	109.8
0(5)-K(1)-O(2)	149.37(8)	C(24)-O(7)-C(13)	112.7(3)	C(3)-C(4)-H(4B)	109.8

Fortsetzung s. nächste Seite!

0(5)-K(1)-N(1)	78.30(5)	C(13)-O(7)-K(2)	117.6(2)	0(11)-C(20)-H(20A)	109.9
0(2)-K(1)-S(2)	79.28(5)	O(4)-C(7)-H(7A)	109.8	0(11)-C(20)-H(20B)	109.9
0(2)-K(1)-S(5)	134.91(6)	O(4)-C(7)-H(7B)	109.8	0(11)-C(20)-C(19)	109.1(3)
0(2)-K(1)-O(4)	109.64(8)	O(4)-C(7)-C(8)	109.3(3)	H(20A)-C(20)-H(20B)	108.3
0(2)-K(1)-N(1)	71.07(5)	H(7A)-C(7)-H(7B)	108.3	C(19)-C(20)-H(20A)	109.9
N(1)-K(1)-S(2)	149.80(3)	C(8)-C(7)-H(7A)	109.8	C(19)-C(20)-H(20B)	109.9
N(1)-K(1)-S(5)	141.96(3)	C(8)-C(7)-H(7B)	109.8	O(7)-C(13)-H(13A)	110.0
0(10)-K(2)-S(2)	100.14(5)	O(10)-C(18)-H(18A)	109.6	O(7)-C(13)-H(13B)	110.0
0(10)-K(2)-N(2)	67.97(8)	O(10)-C(18)-H(18B)	109.6	O(7)-C(13)-C(14)	108.6(3)
0(9)-K(2)-S(2)	97.82(6)	O(10)-C(18)-C(17)	110.1(3)	H(13A)-C(13)-H(13B)	108.4
0(9)-K(2)-O(10)	61.10(7)	H(18A)-C(18)-H(18B)	108.2	C(14)-C(13)-H(13A)	110.0
0(9)-K(2)-O(12)	178.89(8)	C(17)-C(18)-H(18A)	109.6	C(14)-C(13)-H(13B)	110.0
0(9)-K(2)-O(8)	60.32(7)	C(17)-C(18)-H(18B)	109.6	K(1)-N(1)-K(1)#1	180.0
0(9)-K(2)-O(11)	118.04(7)	O(9)-C(16)-H(16A)	110.1	O(2)-C(3)-C(4)	109.4(3)
0(9)-K(2)-N(2)	88.16(9)	O(9)-C(16)-H(16B)	110.1	O(2)-C(3)-H(3A)	109.8
0(12)-K(2)-S(2)	82.41(5)	O(9)-C(16)-C(15)	108.0(3)	O(2)-C(3)-H(3B)	109.8
0(12)-K(2)-O(10)	117.80(7)	H(16A)-C(16)-H(16B)	108.4	C(4)-C(3)-H(3A)	109.8
0(12)-K(2)-O(8)	120.73(8)	C(15)-C(16)-H(16A)	110.1	C(4)-C(3)-H(3B)	109.8
0(12)-K(2)-N(2)	91.30(9)	C(15)-C(16)-H(16B)	110.1	H(3A)-C(3)-H(3B)	108.2
0(8)-K(2)-S(2)	98.74(6)	O(4)-C(6)-C(5)	109.0(3)	O(2)-C(2)-C(1)	109.1(3)
0(8)-K(2)-O(10)	120.13(7)	O(4)-C(6)-H(6A)	109.9	O(2)-C(2)-H(2D)	109.9
0(8)-K(2)-N(2)	98.89(9)	O(4)-C(6)-H(6B)	109.9	O(2)-C(2)-H(2E)	109.9
0(11)-K(2)-S(2)	79.04(5)	C(5)-C(6)-H(6A)	109.9	C(1)-C(2)-H(2D)	109.9
0(11)-K(2)-O(10)	58.87(7)	C(5)-C(6)-H(6B)	109.9	C(1)-C(2)-H(2E)	109.9
0(11)-K(2)-O(12)	60.92(7)	H(6A)-C(6)-H(6B)	108.3	H(2D)-C(2)-H(2E)	108.3
0(11)-K(2)-O(8)	177.16(8)	K(2)-N(2)-H(2A)	109.5	O(8)-C(14)-C(13)	108.7(3)
0(11)-K(2)-N(2)	83.23(9)	K(2)-N(2)-H(2B)	109.5	O(8)-C(14)-H(14A)	109.9
0(7)-K(2)-S(2)	78.80(6)	K(2)-N(2)-H(2C)	109.5	O(8)-C(14)-H(14B)	109.9
0(7)-K(2)-O(10)	178.85(8)	H(2A)-N(2)-H(2B)	109.5	C(13)-C(14)-H(14A)	109.9
0(7)-K(2)-O(9)	119.41(8)	H(2A)-N(2)-H(2C)	109.5	C(13)-C(14)-H(14B)	109.9
0(7)-K(2)-O(12)	61.70(7)	H(2B)-N(2)-H(2C)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	108.3
0(7)-K(2)-O(8)	60.60(7)	O(1)-C(1)-H(1A)	109.9	O(10)-C(19)-C(20)	110.0(3)
0(7)-K(2)-O(11)	120.35(8)	O(1)-C(1)-H(1B)	109.9	O(10)-C(19)-H(19A)	109.7
0(7)-K(2)-N(2)	112.96(9)	O(1)-C(1)-C(2)	109.1(3)	O(10)-C(19)-H(19B)	109.7
N(2)-K(2)-S(2)	162.08(7)	H(1A)-C(1)-H(1B)	108.3	C(20)-C(19)-H(19A)	109.7
As(2)-S(2)-K(1)	91.24(3)	C(2)-C(1)-H(1A)	109.9	C(20)-C(19)-H(19B)	109.7
As(2)-S(2)-K(2)	96.83(3)	C(2)-C(1)-H(1B)	109.9	H(19A)-C(19)-H(19B)	108.2
K(2)-S(2)-K(1)	147.74(4)	O(1)-C(12)-C(11)	109.9(3)	O(5)-C(8)-C(7)	109.1(3)
As(3)-S(5)-As(2)	109.43(4)	O(1)-C(12)-H(12A)	109.7	O(5)-C(8)-H(8A)	109.9
As(3)-S(5)-K(1)	110.37(4)	O(1)-C(12)-H(12B)	109.7	O(5)-C(8)-H(8B)	109.9
As(2)-S(5)-K(1)	86.73(3)	C(11)-C(12)-H(12A)	109.7	C(7)-C(8)-H(8A)	109.9
As(4)-S(4)-As(1)	103.01(4)	C(11)-C(12)-H(12B)	109.7	C(7)-C(8)-H(8B)	109.9
As(3)-S(3)-As(1)	100.41(4)	H(12A)-C(12)-H(12B)	108.2	H(8A)-C(8)-H(8B)	108.3
As(4)-S(6)-As(2)	106.21(4)	O(11)-C(21)-H(21A)	109.9	O(5)-C(9)-C(10)	110.0(3)
C(18)-O(10)-K(2)	108.45(19)	O(11)-C(21)-H(21B)	109.9	O(5)-C(9)-H(9A)	109.7
C(18)-O(10)-C(19)	111.2(3)	O(11)-C(21)-C(22)	108.8(3)	O(5)-C(9)-H(9B)	109.7
C(19)-O(10)-K(2)	114.75(19)	H(21A)-C(21)-H(21B)	108.3	C(10)-C(9)-H(9A)	109.7
C(11)-O(6)-K(1)	108.5(2)	C(22)-C(21)-H(21A)	109.9	C(10)-C(9)-H(9B)	109.7
C(10)-O(6)-K(1)	108.8(2)	C(22)-C(21)-H(21B)	109.9	H(9A)-C(9)-H(9B)	108.2
C(10)-O(6)-C(11)	111.3(3)	O(9)-C(17)-C(18)	108.8(3)		

Strukturchemische Daten zu $[Rb(crypt-222)]As_7S_4 \cdot 0.5NH_3$ in $P\bar{1}$

1. Tabellen mit Bindungslängen [Å]

Rb(1)-O(6)	2.901(5)	O(3)-C(9)	1.436(9)	C(9)-C(10)	1.497(10)
Rb(1)-O(3)	2.890(5)	O(1)-C(2)	1.419(8)	C(15)-H(15A)	0.9900
Rb(1)-O(1)	2.906(5)	O(1)-C(3)	1.421(8)	C(15)-H(15B)	0.9900
Rb(1)-O(5)	2.911(5)	O(5)-C(15)	1.421(8)	C(15)-C(16)	1.476(9)
Rb(1)-O(2)	2.851(5)	O(5)-C(14)	1.438(8)	C(5)-H(5A)	0.9900
Rb(1)-O(4)	2.895(5)	C(17)-H(17A)	0.9900	C(5)-H(5B)	0.9900
Rb(1)-N(2)	2.997(6)	C(17)-H(17B)	0.9900	C(5)-C(6)	1.504(11)
Rb(1)-N(1)	2.984(5)	C(17)-C(18)	1.510(10)	C(16)-H(16A)	0.9900
		O(2)-C(5)	1.428(8)	C(16)-H(16B)	0.9900
		O(2)-C(4)	1.411(9)	C(3)-H(3A)	0.9900
As(4)-As(1)	2.4573(10)	C(7)-H(7A)	0.9900	C(3)-H(3B)	0.9900
As(4)-As(6)	2.4313(10)	C(7)-H(7B)	0.9900	C(3)-C(4)	1.487(10)
As(4)-S(3)	2.245(2)	C(7)-N(1)	1.486(8)	C(11)-H(11A)	0.9900
As(5)-As(6)	2.4334(11)	C(7)-C(8)	1.515(10)	C(11)-H(11B)	0.9900
As(5)-As(3)	2.4886(11)	O(4)-C(11)	1.440(9)	C(11)-C(12)	1.508(11)
As(5)-As(7)	2.4283(10)	O(4)-C(10)	1.415(9)	C(10)-H(10A)	0.9900
As(1)-As(7)	2.4638(10)	C(2)-H(2A)	0.9900	C(10)-H(10B)	0.9900
As(1)-S(1)	2.515(2)	C(2)-H(2B)	0.9900	C(13)-H(13A)	0.9900
As(1)-S(2)	2.554(2)	C(2)-C(1)	1.516(10)	C(13)-H(13B)	0.9900
As(6)-As(2)	2.4780(10)	N(2)-C(18)	1.464(9)	C(13)-C(14)	1.513(9)
As(2)-S(2)	2.201(2)	N(2)-C(6)	1.484(10)	C(4)-H(4A)	0.9900
As(2)-S(4)	2.262(2)	N(2)-C(12)	1.456(10)	C(4)-H(4B)	0.9900
As(3)-S(1)	2.217(2)	C(18)-H(18A)	0.9900	C(6)-H(6A)	0.9900
As(3)-S(3)	2.248(2)	C(18)-H(18B)	0.9900	C(6)-H(6B)	0.9900
As(7)-S(4)	2.252(2)	N(1)-C(1)	1.458(9)	C(14)-H(14A)	0.9900
		N(1)-C(13)	1.483(9)	C(14)-H(14B)	0.9900
		C(1)-H(1A)	0.9900	C(12)-H(12A)	0.9900
		C(1)-H(1B)	0.9900	C(12)-H(12B)	0.9900
		C(8)-H(8A)	0.9900	C(9)-H(9A)	0.9900
		C(8)-H(8B)	0.9900	C(9)-H(9B)	0.9900
O(6)-C(17)	1.435(8)				
O(6)-C(16)	1.423(8)				
O(3)-C(8)	1.424(8)				

2. Tabellen mit Bindungswinkel [°]

0(6)-Rb(1)-0(1)	113.62(14)	N(1)-C(7)-Rb(1)	49.2(3)	0(6)-C(16)-C(15)	110.3(6)
0(6)-Rb(1)-0(5)	58.28(13)	N(1)-C(7)-H(7A)	108.8	0(6)-C(16)-H(16A)	109.6
0(6)-Rb(1)-N(2)	61.24(15)	N(1)-C(7)-H(7B)	108.8	0(6)-C(16)-H(16B)	109.6
0(6)-Rb(1)-N(1)	118.06(14)	N(1)-C(7)-C(8)	113.9(6)	C(15)-C(16)-H(16A)	109.6
0(3)-Rb(1)-0(6)	140.57(14)	C(8)-C(7)-Rb(1)	77.1(4)	C(15)-C(16)-H(16B)	109.6
0(3)-Rb(1)-0(1)	100.13(14)	C(8)-C(7)-H(7A)	108.8	H(16A)-C(16)-H(16B)	108.1
0(3)-Rb(1)-0(5)	100.49(13)	C(8)-C(7)-H(7B)	108.8	Rb(1)-C(3)-H(3A)	153.1
0(3)-Rb(1)-0(4)	59.00(13)	C(11)-0(4)-Rb(1)	114.4(4)	Rb(1)-C(3)-H(3B)	92.8
0(3)-Rb(1)-N(2)	119.02(15)	C(10)-0(4)-Rb(1)	115.8(4)	0(1)-C(3)-Rb(1)	45.7(3)
0(3)-Rb(1)-N(1)	61.34(14)	C(10)-0(4)-C(11)	111.7(5)	0(1)-C(3)-H(3A)	109.4
0(1)-Rb(1)-0(5)	95.08(13)	Rb(1)-C(2)-H(2A)	87.1	0(1)-C(3)-H(3B)	109.4
0(1)-Rb(1)-N(2)	119.36(15)	Rb(1)-C(2)-H(2B)	156.3	0(1)-C(3)-C(4)	111.0(6)
0(1)-Rb(1)-N(1)	60.98(15)	0(1)-C(2)-Rb(1)	47.1(3)	H(3A)-C(3)-H(3B)	108.0
0(5)-Rb(1)-N(2)	118.32(14)	0(1)-C(2)-H(2A)	109.5	C(4)-C(3)-Rb(1)	77.9(4)
0(5)-Rb(1)-N(1)	60.95(14)	0(1)-C(2)-H(2B)	109.5	C(4)-C(3)-H(3A)	109.4
0(2)-Rb(1)-0(6)	95.78(14)	0(1)-C(2)-C(1)	110.7(6)	C(4)-C(3)-H(3B)	109.4
0(2)-Rb(1)-0(3)	119.50(14)	H(2A)-C(2)-H(2B)	108.1	Rb(1)-C(11)-H(11A)	91.5
0(2)-Rb(1)-0(1)	59.38(13)	C(1)-C(2)-Rb(1)	80.9(4)	Rb(1)-C(11)-H(11B)	153.4
0(2)-Rb(1)-0(5)	134.54(14)	C(1)-C(2)-H(2A)	109.5	0(4)-C(11)-Rb(1)	45.0(3)
0(2)-Rb(1)-0(4)	100.06(14)	C(1)-C(2)-H(2B)	109.5	0(4)-C(11)-H(11A)	109.7
0(2)-Rb(1)-N(2)	61.32(15)	C(18)-N(2)-Rb(1)	110.0(4)	0(4)-C(11)-H(11B)	109.7
0(2)-Rb(1)-N(1)	119.15(15)	C(18)-N(2)-C(6)	109.9(6)	0(4)-C(11)-C(12)	109.6(6)
0(4)-Rb(1)-0(6)	100.45(14)	C(6)-N(2)-Rb(1)	107.9(4)	H(11A)-C(11)-H(11B)	108.2
0(4)-Rb(1)-0(1)	140.91(14)	C(12)-N(2)-Rb(1)	109.0(4)	C(12)-C(11)-Rb(1)	78.6(4)
0(4)-Rb(1)-0(5)	119.73(14)	C(12)-N(2)-C(18)	110.1(6)	C(12)-C(11)-H(11A)	109.7
0(4)-Rb(1)-N(2)	61.17(15)	C(12)-N(2)-C(6)	109.9(6)	C(12)-C(11)-H(11B)	109.7
0(4)-Rb(1)-N(1)	119.04(15)	C(17)-C(18)-H(18A)	108.9	Rb(1)-C(10)-H(10A)	152.1
N(1)-Rb(1)-N(2)	179.27(16)	C(17)-C(18)-H(18B)	108.9	Rb(1)-C(10)-H(10B)	93.3
As(6)-As(4)-As(1)	98.42(3)	N(2)-C(18)-C(17)	113.3(6)	0(4)-C(10)-Rb(1)	44.3(3)
S(3)-As(4)-As(1)	107.71(6)	N(2)-C(18)-H(18A)	108.9	0(4)-C(10)-C(9)	109.6(6)
S(3)-As(4)-As(6)	91.89(6)	N(2)-C(18)-H(18B)	108.9	0(4)-C(10)-H(10A)	109.7
As(6)-As(5)-As(3)	100.40(3)	H(18A)-C(18)-H(18B)	107.7	0(4)-C(10)-H(10B)	109.7
As(7)-As(5)-As(6)	97.02(3)	C(7)-N(1)-Rb(1)	108.6(4)	C(9)-C(10)-Rb(1)	78.0(4)
As(7)-As(5)-As(3)	94.98(4)	C(1)-N(1)-Rb(1)	110.6(4)	C(9)-C(10)-H(10A)	109.7
As(4)-As(1)-As(7)	107.69(3)	C(1)-N(1)-C(7)	108.6(5)	C(9)-C(10)-H(10B)	109.7
As(4)-As(1)-S(1)	94.78(5)	C(1)-N(1)-C(13)	110.0(5)	H(10A)-C(10)-H(10B)	108.2
As(4)-As(1)-S(2)	75.36(5)	C(13)-N(1)-Rb(1)	109.0(4)	Rb(1)-C(13)-H(13A)	90.4
As(7)-As(1)-S(1)	75.90(5)	C(13)-N(1)-C(7)	110.0(5)	Rb(1)-C(13)-H(13B)	156.0
As(7)-As(1)-S(2)	94.88(5)	C(2)-C(1)-H(1A)	108.9	N(1)-C(13)-Rb(1)	49.0(3)
S(1)-As(1)-S(2)	164.02(7)	C(2)-C(1)-H(1B)	108.9	N(1)-C(13)-H(13A)	108.7
As(4)-As(6)-As(5)	97.83(4)	N(1)-C(1)-C(2)	113.5(6)	N(1)-C(13)-H(13B)	108.7
As(4)-As(6)-As(2)	94.10(3)	N(1)-C(1)-H(1A)	108.9	N(1)-C(13)-C(14)	114.3(6)
As(5)-As(6)-As(2)	101.35(4)	N(1)-C(1)-H(1B)	108.9	H(13A)-C(13)-H(13B)	107.6
S(2)-As(2)-As(6)	100.45(6)	H(1A)-C(1)-H(1B)	107.7	C(14)-C(13)-Rb(1)	79.1(4)
S(2)-As(2)-S(4)	99.38(8)	Rb(1)-C(8)-H(8A)	89.5	C(14)-C(13)-H(13A)	108.7
S(4)-As(2)-As(6)	100.40(6)	Rb(1)-C(8)-H(8B)	154.6	C(14)-C(13)-H(13B)	108.7
S(1)-As(3)-As(5)	99.14(6)	0(3)-C(8)-Rb(1)	45.5(3)	Rb(1)-C(4)-H(4A)	150.9
S(1)-As(3)-S(3)	98.02(7)	0(3)-C(8)-C(7)	109.2(6)	Rb(1)-C(4)-H(4B)	94.3
S(3)-As(3)-As(5)	100.90(6)	0(3)-C(8)-H(8A)	109.8	0(2)-C(4)-Rb(1)	43.7(3)
As(5)-As(7)-As(1)	98.71(3)	0(3)-C(8)-H(8B)	109.8	0(2)-C(4)-C(3)	111.0(6)
S(4)-As(7)-As(5)	92.28(6)	C(7)-C(8)-Rb(1)	79.4(4)	0(2)-C(4)-H(4A)	109.4
S(4)-As(7)-As(1)	108.08(6)	C(7)-C(8)-H(8A)	109.8	0(2)-C(4)-H(4B)	109.4
As(3)-S(1)-As(1)	102.83(8)	C(7)-C(8)-H(8B)	109.8	C(3)-C(4)-Rb(1)	79.0(4)
As(4)-S(3)-As(3)	102.22(8)	H(8A)-C(8)-H(8B)	108.3	C(3)-C(4)-H(4A)	109.4
As(2)-S(2)-As(1)	101.52(7)	Rb(1)-C(9)-H(9A)	153.2	C(3)-C(4)-H(4B)	109.4
As(7)-S(4)-As(2)	101.25(8)	Rb(1)-C(9)-H(9B)	91.7	H(4A)-C(4)-H(4B)	108.0
C(17)-0(6)-Rb(1)	111.8(4)	0(3)-C(9)-Rb(1)	45.0(3)	Rb(1)-C(6)-H(6A)	91.0
C(16)-0(6)-Rb(1)	116.1(4)	0(3)-C(9)-H(9A)	109.7	Rb(1)-C(6)-H(6B)	156.4
C(16)-0(6)-C(17)	112.1(5)	0(3)-C(9)-H(9B)	109.7	N(2)-C(6)-Rb(1)	49.9(3)
C(8)-0(3)-Rb(1)	113.9(4)	0(3)-C(9)-C(10)	110.0(6)	N(2)-C(6)-C(5)	113.9(6)
C(8)-0(3)-C(9)	110.3(5)	H(9A)-C(9)-H(9B)	108.2	N(2)-C(6)-H(6A)	108.8
C(9)-0(3)-Rb(1)	114.5(4)	C(10)-C(9)-Rb(1)	78.9(4)	N(2)-C(6)-H(6B)	108.8
C(2)-0(1)-Rb(1)	112.0(4)	C(10)-C(9)-H(9A)	109.7	C(5)-C(6)-Rb(1)	77.4(4)
C(2)-0(1)-C(3)	111.4(5)	C(10)-C(9)-H(9B)	109.7	C(5)-C(6)-H(6A)	108.8
C(3)-0(1)-Rb(1)	113.8(4)	Rb(1)-C(15)-H(15A)	153.3	C(5)-C(6)-H(6B)	108.8
C(15)-0(5)-Rb(1)	114.9(4)	Rb(1)-C(15)-H(15B)	91.3	H(6A)-C(6)-H(6B)	107.7
C(15)-0(5)-C(14)	111.4(5)	0(5)-C(15)-Rb(1)	44.9(3)	0(5)-C(14)-C(13)	109.1(5)
C(14)-0(5)-Rb(1)	115.4(4)	0(5)-C(15)-H(15A)	109.7	0(5)-C(14)-H(14A)	109.9
Rb(1)-C(17)-H(17A)	87.4	0(5)-C(15)-H(15B)	109.7	0(5)-C(14)-H(14B)	109.9
Rb(1)-C(17)-H(17B)	156.1	0(5)-C(15)-C(16)	110.0(5)	C(13)-C(14)-H(14A)	109.9
0(6)-C(17)-Rb(1)	47.0(3)	H(15A)-C(15)-H(15B)	108.2	C(13)-C(14)-H(14B)	109.9
0(6)-C(17)-H(17A)	109.4	C(16)-C(15)-Rb(1)	79.1(4)	H(14A)-C(14)-H(14B)	108.3
0(6)-C(17)-H(17B)	109.4	C(16)-C(15)-H(15A)	109.7	Rb(1)-C(12)-H(12A)	92.9
0(6)-C(17)-C(18)	111.0(6)	C(16)-C(15)-H(15B)	109.7	Rb(1)-C(12)-H(12B)	154.7
H(17A)-C(17)-H(17B)	108.0	Rb(1)-C(5)-H(5A)	92.4	N(2)-C(12)-Rb(1)	49.4(3)
C(18)-C(17)-Rb(1)	81.1(4)	Rb(1)-C(5)-H(5B)	152.1	N(2)-C(12)-C(11)	115.8(6)
C(18)-C(17)-H(17A)	109.4	0(2)-C(5)-Rb(1)	43.8(3)	N(2)-C(12)-H(12A)	108.3
C(18)-C(17)-H(17B)	109.4	0(2)-C(5)-H(5A)	109.7	N(2)-C(12)-H(12B)	108.3
C(5)-0(2)-Rb(1)	115.9(4)	0(2)-C(5)-H(5B)	109.7	C(11)-C(12)-Rb(1)	78.1(4)
C(4)-0(2)-Rb(1)	116.3(4)	0(2)-C(5)-C(6)	109.8(6)	C(11)-C(12)-H(12A)	108.3
C(4)-0(2)-C(5)	111.3(5)	H(5A)-C(5)-H(5B)	108.2	C(11)-C(12)-H(12B)	108.3
Rb(1)-C(7)-H(7A)	92.2	C(6)-C(5)-Rb(1)	79.3(4)	H(12A)-C(12)-H(12B)	107.4
Rb(1)-C(7)-H(7B)	155.3	C(6)-C(5)-H(5A)	109.7		
H(7A)-C(7)-H(7B)	107.7	C(6)-C(5)-H(5B)	109.7		

Strukturchemische Daten zu $[Ba(NH_3)_8](NH_4)As_3Se_6 \cdot 5NH_3$ in $P2_12_12_1$

1. Tabellen mit Bindungslängen [Å] und -winkel [°]

Ba(1)-N(6)	2.908(7)	N(6)-Ba(1)-N(10)	141.7(2)	Ba(1)-N(9)-H(9C)	109.5
Ba(1)-N(13)	2.897(8)	N(6)-Ba(1)-N(12)	132.6(2)	H(9A)-N(9)-H(9B)	109.5
Ba(1)-N(9)	2.903(7)	N(6)-Ba(1)-N(8)	73.5(2)	H(9A)-N(9)-H(9C)	109.5
Ba(1)-N(10)	2.934(7)	N(6)-Ba(1)-N(11)	132.2(2)	H(9B)-N(9)-H(9C)	109.5
Ba(1)-N(12)	2.993(7)	N(13)-Ba(1)-N(6)	71.9(2)	Ba(1)-N(10)-H(10A)	109.5
Ba(1)-N(8)	2.942(8)	N(13)-Ba(1)-N(9)	140.9(2)	Ba(1)-N(10)-H(10B)	109.5
Ba(1)-N(7)	2.905(7)	N(13)-Ba(1)-N(10)	94.5(2)	Ba(1)-N(10)-H(10C)	109.5
Ba(1)-N(11)	2.947(7)	N(13)-Ba(1)-N(12)	71.0(2)	H(10A)-N(10)-H(10B)	109.5
		N(13)-Ba(1)-N(8)	76.0(2)	H(10A)-N(10)-H(10C)	109.5
Se(6)-As(3)	2.4074(11)	N(13)-Ba(1)-N(7)	76.6(2)	H(10B)-N(10)-H(10C)	109.5
Se(6)-As(1)	2.4230(11)	N(13)-Ba(1)-N(11)	145.2(2)	Ba(1)-N(12)-H(12A)	109.5
Se(5)-As(3)	2.4168(12)	N(9)-Ba(1)-N(6)	75.2(2)	Ba(1)-N(12)-H(12B)	109.5
Se(5)-As(2)	2.4023(11)	N(9)-Ba(1)-N(10)	98.5(2)	Ba(1)-N(12)-H(12C)	109.5
Se(3)-As(3)	2.3044(11)	N(9)-Ba(1)-N(12)	147.9(2)	H(12A)-N(12)-H(12B)	109.5
As(2)-Se(4)	2.4083(11)	N(9)-Ba(1)-N(8)	75.0(2)	H(12A)-N(12)-H(12C)	109.5
As(2)-Se(2)	2.2996(12)	N(9)-Ba(1)-N(7)	113.0(2)	H(12B)-N(12)-H(12C)	109.5
Se(1)-As(1)	2.3026(12)	N(9)-Ba(1)-N(11)	73.8(2)	H(2A)-N(2)-H(2B)	109(3)
Se(4)-As(1)	2.4210(13)	N(10)-Ba(1)-N(12)	69.6(2)	H(2A)-N(2)-H(2C)	109(3)
		N(10)-Ba(1)-N(8)	68.4(2)	H(2B)-N(2)-H(2C)	109(3)
N(1)-H(1A)	0.80(2)	N(10)-Ba(1)-N(11)	78.6(2)	H(14A)-N(14)-H(14B)	108(3)
N(1)-H(1B)	0.80(2)	N(8)-Ba(1)-N(12)	123.1(2)	H(14A)-N(14)-H(14C)	109(3)
N(1)-H(1C)	0.80(2)	N(8)-Ba(1)-N(11)	129.9(2)	H(14B)-N(14)-H(14C)	109(3)
N(1)-H(1D)	0.80(2)	N(7)-Ba(1)-N(6)	73.0(2)	Ba(1)-N(8)-H(8A)	109.5
N(6)-H(6A)	0.9100	N(7)-Ba(1)-N(10)	140.0(2)	Ba(1)-N(8)-H(8B)	109.5
N(6)-H(6B)	0.9100	N(7)-Ba(1)-N(12)	70.7(2)	Ba(1)-N(8)-H(8C)	109.5
N(6)-H(6C)	0.9100	N(7)-Ba(1)-N(8)	141.8(2)	H(8A)-N(8)-H(8B)	109.5
N(13)-H(13A)	0.9100	N(7)-Ba(1)-N(11)	86.9(2)	H(8A)-N(8)-H(8C)	109.5
N(13)-H(13B)	0.9100	N(11)-Ba(1)-N(12)	74.6(2)	H(8B)-N(8)-H(8C)	109.5
N(13)-H(13C)	0.9100			Ba(1)-N(7)-H(7A)	109.5
N(9)-H(9A)	0.9100	As(3)-Se(6)-As(1)	97.74(4)	Ba(1)-N(7)-H(7B)	109.5
N(9)-H(9B)	0.9100	As(2)-Se(5)-As(3)	94.58(4)	Ba(1)-N(7)-H(7C)	109.5
N(9)-H(9C)	0.9100	Se(6)-As(3)-Se(5)	102.44(4)	H(7A)-N(7)-H(7B)	109.5
N(10)-H(10A)	0.9100	Se(3)-As(3)-Se(6)	98.37(4)	H(7A)-N(7)-H(7C)	109.5
N(10)-H(10B)	0.9100	Se(3)-As(3)-Se(5)	99.79(4)	H(7B)-N(7)-H(7C)	109.5
N(10)-H(10C)	0.9100	Se(5)-As(2)-Se(4)	101.16(4)	Ba(1)-N(11)-H(11A)	109.5
N(12)-H(12A)	0.9100	Se(2)-As(2)-Se(5)	100.18(4)	Ba(1)-N(11)-H(11B)	109.5
N(12)-H(12B)	0.9100	Se(2)-As(2)-Se(4)	100.34(4)	Ba(1)-N(11)-H(11C)	109.5
N(12)-H(12C)	0.9100	As(2)-Se(4)-As(1)	95.05(4)	H(11A)-N(11)-H(11B)	109.5
N(2)-H(2A)	0.892(14)	Se(1)-As(1)-Se(6)	100.82(4)	H(11A)-N(11)-H(11C)	109.5
N(2)-H(2B)	0.890(14)	Se(1)-As(1)-Se(4)	100.40(5)	H(11B)-N(11)-H(11C)	109.5
N(2)-H(2C)	0.889(14)	Se(4)-As(1)-Se(6)	100.62(4)	H(3A)-N(3)-H(3B)	109(3)
N(14)-H(14A)	0.891(14)			H(3A)-N(3)-H(3C)	108(3)
N(14)-H(14B)	0.890(14)	H(1A)-N(1)-H(1B)	113(5)	H(3B)-N(3)-H(3C)	109(3)
N(14)-H(14C)	0.890(14)	H(1A)-N(1)-H(1C)	107(5)	H(4A)-N(4)-H(4B)	109(3)
N(8)-H(8A)	0.9100	H(1A)-N(1)-H(1D)	108(5)	H(4A)-N(4)-H(4C)	108(3)
N(8)-H(8B)	0.9100	H(1B)-N(1)-H(1C)	107(5)	H(4B)-N(4)-H(4C)	109(3)
N(8)-H(8C)	0.9100	H(1B)-N(1)-H(1D)	109(5)	H(5A)-N(5)-H(5B)	109(3)
N(7)-H(7A)	0.9100	H(1C)-N(1)-H(1D)	112(5)	H(5A)-N(5)-H(5C)	110(4)
N(7)-H(7B)	0.9100	Ba(1)-N(6)-H(6A)	109.5	H(5B)-N(5)-H(5C)	109(3)
N(7)-H(7C)	0.9100	Ba(1)-N(6)-H(6B)	109.5		
N(11)-H(11A)	0.9100	Ba(1)-N(6)-H(6C)	109.5		
N(11)-H(11B)	0.9100	H(6A)-N(6)-H(6B)	109.5		
N(11)-H(11C)	0.9100	H(6A)-N(6)-H(6C)	109.5		
N(3)-H(3A)	0.890(14)	H(6B)-N(6)-H(6C)	109.5		
N(3)-H(3B)	0.890(14)	Ba(1)-N(13)-H(13A)	109.5		
N(3)-H(3C)	0.890(14)	Ba(1)-N(13)-H(13B)	109.5		
N(4)-H(4A)	0.892(14)	Ba(1)-N(13)-H(13C)	109.5		
N(4)-H(4B)	0.891(14)	H(13A)-N(13)-H(13B)	109.5		
N(4)-H(4C)	0.891(14)	H(13A)-N(13)-H(13C)	109.5		
N(5)-H(5A)	0.888(14)	H(13B)-N(13)-H(13C)	109.5		
N(5)-H(5B)	0.889(14)	Ba(1)-N(9)-H(9A)	109.5		

2. Wasserstoffbrückenbindungen mit Protonendonor und -akzeptorabständen [Å] und -winkeln [°]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1A)...N(4)	0.80(2)	1.97(3)	2.759(12)	172(7)
N(1)-H(1B)...N(5)	0.80(2)	2.10(3)	2.89(2)	174(7)
N(1)-H(1C)...N(2)	0.80(2)	1.89(2)	2.690(11)	176(8)
N(1)-H(1D)...Se(3)#1	0.80(2)	3.48(6)	3.948(6)	121(6)
N(1)-H(1D)...N(3)	0.80(2)	1.96(3)	2.731(11)	162(7)
N(6)-H(6A)...Se(6)#1	0.91	3.16	3.728(7)	122.3
N(6)-H(6A)...Se(4)#1	0.91	3.05	3.860(7)	148.7
N(6)-H(6B)...Se(1)#1	0.91	3.12	3.773(7)	130.3
N(6)-H(6B)...N(14)	0.91	3.41	4.214(12)	148.0
N(6)-H(6C)...Se(3)#2	0.91	2.95	3.823(7)	162.3
N(13)-H(13A)...Se(5)#2	0.91	3.16	3.761(8)	125.8
N(13)-H(13B)...N(14)	0.91	2.44	3.345(12)	175.9
N(9)-H(9A)...Se(1)	0.91	3.12	3.971(8)	155.9
N(9)-H(9A)...Se(4)	0.91	2.86	3.482(7)	126.5
N(9)-H(9B)...Se(3)#1	0.91	2.94	3.805(7)	160.1
N(9)-H(9C)...Se(5)#1	0.91	3.13	3.727(7)	125.3
N(9)-H(9C)...N(3)#1	0.91	3.04	3.733(12)	134.5
N(10)-H(10A)...Se(4)	0.91	2.92	3.653(8)	138.6
N(10)-H(10A)...N(5)#3	0.91	3.56	4.186(14)	128.7
N(10)-H(10B)...Se(5)#4	0.91	3.46	4.144(7)	134.2
N(10)-H(10B)...Se(2)#4	0.91	3.06	3.923(8)	159.0
N(10)-H(10C)...Se(2)	0.91	3.37	4.018(8)	130.2
N(10)-H(10C)...N(4)#5	0.91	3.44	4.331(13)	167.9
N(12)-H(12B)...Se(6)#6	0.91	3.10	3.796(7)	134.6
N(12)-H(12C)...Se(1)#6	0.91	3.02	3.869(7)	155.3
N(12)-H(12C)...N(4)#5	0.91	3.50	4.069(13)	122.9
N(8)-H(8B)...Se(3)#2	0.91	3.05	3.953(8)	174.0
N(8)-H(8C)...Se(2)#4	0.91	3.07	3.959(7)	164.6
N(8)-H(8C)...N(4)#3	0.91	3.14	3.711(12)	122.7
N(7)-H(7A)...Se(6)#1	0.91	2.90	3.509(7)	125.8
N(7)-H(7A)...Se(1)#1	0.91	3.09	3.944(7)	158.0
N(7)-H(7C)...N(14)	0.91	2.54	3.308(12)	141.9
N(11)-H(11A)...Se(4)	0.91	3.48	4.127(9)	130.6
N(11)-H(11A)...Se(2)	0.91	3.30	4.181(8)	162.3
N(11)-H(11C)...Se(3)#1	0.91	3.08	3.965(8)	165.1
N(11)-H(11C)...N(5)	0.91	3.23	3.780(14)	120.9
N(14)-H(14A)...Se(5)#2	0.891(14)	3.41(11)	3.990(9)	125(11)
N(14)-H(14A)...Se(2)#2	0.891(14)	3.10(8)	3.844(9)	142(11)
N(14)-H(14A)...N(3)#2	0.891(14)	3.05(10)	3.707(12)	132(11)
N(2)-H(2A)...Se(1)#6	0.892(14)	2.750(16)	3.641(8)	177(12)
N(3)-H(3A)...Se(1)#7	0.890(14)	3.00(6)	3.821(9)	153(12)
N(3)-H(3A)...N(9)#7	0.890(14)	3.15(12)	3.733(12)	125(11)
N(3)-H(3B)...Se(3)#1	0.890(14)	2.83(10)	3.503(8)	134(11)
N(3)-H(3B)...N(6)#7	0.890(14)	3.31(9)	4.053(12)	143(11)
N(2)-H(2B)...Se(3)#8	0.890(14)	2.756(16)	3.645(8)	177(12)
N(3)-H(3C)...Se(5)	0.890(14)	3.21(8)	3.970(8)	145(10)
N(3)-H(3C)...Se(4)	0.890(14)	3.43(11)	3.952(9)	120(9)
N(3)-H(3C)...Se(2)	0.890(14)	3.34(7)	4.124(8)	149(11)
N(4)-H(4A)...Se(2)#9	0.892(14)	2.72(9)	3.484(9)	144(12)
N(2)-H(2C)...Se(2)	0.889(14)	2.77(3)	3.649(9)	168(11)
N(14)-H(14B)...Se(3)#6	0.890(14)	3.12(4)	3.979(9)	163(12)
N(14)-H(14B)...N(2)#2	0.890(14)	3.16(12)	3.731(12)	124(11)
N(14)-H(14C)...Se(1)#1	0.890(14)	3.22(5)	4.058(9)	159(11)
N(4)-H(4B)...Se(3)#8	0.891(14)	3.14(4)	3.998(9)	163(12)
N(4)-H(4C)...Se(1)#7	0.891(14)	2.86(6)	3.687(9)	155(12)
N(4)-H(4C)...N(12)#9	0.891(14)	3.46(12)	4.069(13)	128(11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,y-1/2,-z+1/2 #2 x,y-1,z #3 -x+1/2,-y+1,z-1/2
 #4 -x+1,y-1/2,-z+1/2 #5 x+1/2,-y+3/2,-z+1 #6 -x+1/2,-y+1,z+1/2
 #7 -x,y+1/2,-z+1/2 #8 -x+1/2,-y+2,z+1/2 #9 x-1/2,-y+3/2,-z+1

Strukturchemische Daten zu $[Na(18\text{-Krone-6})(NH_3)_2]_2As_2Se_6 \cdot 2NH_3$ in $P2_1/c$

1. Tabellen mit Bindungslängen [Å] und -winkeln [°]

As(1)-Se(2)	2.4322(5)	O(6)-C(8)	1.429(5)	C(1)-H(1D)	0.9700
As(1)-Se(1)	2.2888(5)	O(1)-C(10)	1.422(5)	C(1)-H(1E)	0.9700
As(1)-Se(3)	2.4218(5)	O(1)-C(11)	1.422(5)	C(4)-H(4A)	0.9700
Se(2)-Se(3)#1	2.3511(5)	N(2)-H(2A)	0.8900	C(4)-H(4B)	0.9700
Se(3)-Se(2)#1	2.3510(5)	N(2)-H(2B)	0.8900	C(4)-C(3)	1.493(5)
Na(1)-O(2)	2.457(3)	N(2)-H(2C)	0.8900	C(7)-H(7A)	0.9700
Na(1)-O(3)	2.492(3)	N(1)-H(1A)	0.8900	C(7)-H(7B)	0.9700
Na(1)-O(4)	2.695(3)	N(1)-H(1B)	0.8900	C(7)-C(8)	1.486(6)
Na(1)-O(1)	2.701(3)	N(1)-H(1C)	0.8900	C(3)-H(3A)	0.9700
Na(1)-N(2)	2.389(3)	C(5)-H(5A)	0.9700	C(3)-H(3B)	0.9700
Na(1)-N(1)	2.396(4)	C(5)-H(5B)	0.9700	C(9)-H(9A)	0.9700
O(2)-C(12)	1.424(4)	C(5)-C(6)	1.492(5)	C(9)-H(9B)	0.9700
O(2)-C(1)	1.425(4)	C(6)-H(6A)	0.9700	C(9)-C(10)	1.505(7)
O(3)-C(2)	1.425(4)	C(6)-H(6B)	0.9700	C(10)-H(10A)	0.9700
O(3)-C(3)	1.418(4)	C(2)-H(2D)	0.9700	C(10)-H(10B)	0.9700
O(5)-C(6)	1.420(4)	C(2)-H(2E)	0.9700	C(8)-H(8A)	0.9700
O(5)-C(7)	1.418(4)	C(2)-C(1)	1.495(5)	C(8)-H(8B)	0.9700
O(4)-C(5)	1.425(4)	C(12)-H(12A)	0.9700	C(11)-H(11A)	0.9700
O(4)-C(4)	1.426(4)	C(12)-H(12B)	0.9700	C(11)-H(11B)	0.9700
O(6)-C(9)	1.416(5)	C(12)-C(11)	1.478(6)		
Se(1)-As(1)-Se(2)	98.335(18)	Na(1)-N(1)-H(1A)	109.5	C(3)-C(4)-H(4A)	110.0
Se(1)-As(1)-Se(3)	100.397(19)	Na(1)-N(1)-H(1B)	109.5	C(3)-C(4)-H(4B)	110.0
Se(3)-As(1)-Se(2)	98.715(18)	Na(1)-N(1)-H(1C)	109.5	O(5)-C(7)-H(7A)	109.9
Se(3)#1-Se(2)-As(1)	101.236(18)	H(1A)-N(1)-H(1B)	109.5	O(5)-C(7)-H(7B)	109.9
Se(2)#1-Se(3)-As(1)	96.922(18)	H(1A)-N(1)-H(1C)	109.5	O(5)-C(7)-C(8)	108.7(3)
O(2)-Na(1)-O(3)	66.77(9)	H(1B)-N(1)-H(1C)	109.5	H(7A)-C(7)-H(7B)	108.3
O(2)-Na(1)-O(4)	131.37(9)	O(4)-C(5)-H(5A)	109.9	C(8)-C(7)-H(7A)	109.9
O(2)-Na(1)-O(1)	65.01(9)	O(4)-C(5)-H(5B)	109.9	C(8)-C(7)-H(7B)	109.9
O(3)-Na(1)-O(4)	65.58(8)	O(4)-C(5)-C(6)	109.1(3)	O(3)-C(3)-C(4)	108.2(3)
O(3)-Na(1)-O(1)	131.20(10)	H(5A)-C(5)-H(5B)	108.3	O(3)-C(3)-H(3A)	110.1
O(4)-Na(1)-O(1)	163.21(10)	C(6)-C(5)-H(5A)	109.9	O(3)-C(3)-H(3B)	110.1
N(2)-Na(1)-O(2)	110.84(11)	C(6)-C(5)-H(5B)	109.9	C(4)-C(3)-H(3A)	110.1
N(2)-Na(1)-O(3)	110.00(10)	O(5)-C(6)-C(5)	108.8(3)	C(4)-C(3)-H(3B)	110.1
N(2)-Na(1)-O(4)	94.01(10)	O(5)-C(6)-H(6A)	109.9	H(3A)-C(3)-H(3B)	108.4
N(2)-Na(1)-O(1)	80.92(10)	O(5)-C(6)-H(6B)	109.9	O(6)-C(9)-H(9A)	109.9
N(2)-Na(1)-N(1)	137.71(13)	C(5)-C(6)-H(6A)	109.9	O(6)-C(9)-H(9B)	109.9
N(1)-Na(1)-O(2)	103.41(11)	C(5)-C(6)-H(6B)	109.9	O(6)-C(9)-C(10)	108.9(3)
N(1)-Na(1)-O(3)	105.79(11)	H(6A)-C(6)-H(6B)	108.3	H(9A)-C(9)-H(9B)	108.3
N(1)-Na(1)-O(4)	80.78(11)	O(3)-C(2)-H(2D)	110.2	C(10)-C(9)-H(9A)	109.9
N(1)-Na(1)-O(1)	92.17(12)	O(3)-C(2)-H(2E)	110.2	C(10)-C(9)-H(9B)	109.9
C(12)-O(2)-Na(1)	114.1(2)	O(3)-C(2)-C(1)	107.6(3)	O(1)-C(10)-C(9)	108.9(3)
C(12)-O(2)-C(1)	112.1(3)	H(2D)-C(2)-H(2E)	108.5	O(1)-C(10)-H(10A)	109.9
C(1)-O(2)-Na(1)	116.1(2)	C(1)-C(2)-H(2D)	110.2	O(1)-C(10)-H(10B)	109.9
C(2)-O(3)-Na(1)	112.2(2)	C(1)-C(2)-H(2E)	110.2	C(9)-C(10)-H(10A)	109.9
C(3)-O(3)-Na(1)	115.43(19)	O(2)-C(12)-H(12A)	110.0	C(9)-C(10)-H(10B)	109.9
C(3)-O(3)-C(2)	113.0(3)	O(2)-C(12)-H(12B)	110.0	H(10A)-C(10)-H(10B)	108.3
C(7)-O(5)-C(6)	112.0(3)	O(2)-C(12)-C(11)	108.7(3)	O(6)-C(8)-C(7)	109.1(3)
C(5)-O(4)-Na(1)	117.62(19)	H(12A)-C(12)-H(12B)	108.3	O(6)-C(8)-H(8A)	109.9
C(5)-O(4)-C(4)	111.1(3)	C(11)-C(12)-H(12A)	110.0	O(6)-C(8)-H(8B)	109.9
C(4)-O(4)-Na(1)	107.90(19)	C(11)-C(12)-H(12B)	110.0	C(7)-C(8)-H(8A)	109.9
C(9)-O(6)-C(8)	111.9(3)	O(2)-C(1)-C(2)	107.5(3)	C(7)-C(8)-H(8B)	109.9
C(10)-O(1)-Na(1)	128.2(3)	O(2)-C(1)-H(1D)	110.2	H(8A)-C(8)-H(8B)	108.3
C(10)-O(1)-C(11)	110.5(3)	O(2)-C(1)-H(1E)	110.2	O(1)-C(11)-C(12)	110.2(3)
C(11)-O(1)-Na(1)	111.1(2)	C(2)-C(1)-H(1D)	110.2	O(1)-C(11)-H(11A)	109.6
Na(1)-N(2)-H(2A)	109.5	C(2)-C(1)-H(1E)	110.2	O(1)-C(11)-H(11B)	109.6
Na(1)-N(2)-H(2B)	109.5	H(1D)-C(1)-H(1E)	108.5	C(12)-C(11)-H(11A)	109.6
H(2A)-N(2)-H(2B)	109.5	O(4)-C(4)-H(4A)	110.0	C(12)-C(11)-H(11B)	109.6
H(2A)-N(2)-H(2C)	109.5	O(4)-C(4)-H(4B)	110.0	H(11A)-C(11)-H(11B)	108.1
H(2B)-N(2)-H(2C)	109.5	O(4)-C(4)-C(3)	108.3(3)		
		H(4A)-C(4)-H(4B)	108.4		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+2,-y+1,-z+2

2. Wasserstoffbrückenbindungen mit Protonendonor und -akzeptorabständen [Å] und -winkeln [°]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(2)-H(2A)...N(3)#2	0.89	2.53	3.232(5)	136.3
N(2)-H(2B)...Se(2)	0.89	2.97	3.846(3)	169.9
N(2)-H(2C)...O(5)	0.89	2.64	3.194(4)	121.7
N(1)-H(1A)...O(6)	0.89	2.48	3.110(4)	128.4
N(1)-H(1B)...O(2)#3	0.89	2.50	3.138(4)	129.2

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+2,-y+1,-z+2 #2 x+1,y,z #3 -x+1,-y+1,-z+1

Strukturchemische Daten zu $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6 \cdot 12\text{NH}_3$ in $P2_1/c$

1. Tabellen mit Bindungslängen [Å] und -winkeln [°]

Se(3)-Ge(1)	2.3481(6)	Se(6)-Na(2)#1	3.046(2)	Na(2)-Se(6)#3	3.046(2)
Se(3)-Na(2)#1	2.977(2)	Se(6)-Na(6)	3.094(2)	Na(2)-Se(5)#3	2.991(2)
Se(3)-Na(4)	3.039(2)	Se(6)-Na(5)	2.871(2)	Na(2)-N(1)	2.691(5)
Se(2)-Ge(1)	2.3785(6)	Se(4)-Na(1)	2.918(2)	Na(2)-N(3)	2.501(5)
Se(2)-Na(1)	2.980(2)	Se(4)-Na(6)	2.971(2)	Na(2)-N(2)	2.564(6)
Se(2)-Na(4)	3.099(2)	Se(5)-Na(2)#1	2.991(2)	Na(6)-N(7)	2.440(5)
Se(2)-Na(5)	2.968(2)	Se(5)-Na(3)	2.903(2)	Na(6)-N(8)	2.430(5)
Ge(2)-Ge(1)	2.4612(7)	Se(5)-Na(5)#2	2.945(2)	Na(6)-N(6)	2.468(6)
Ge(2)-Se(6)	2.3461(6)	Se(1)-Na(1)	3.082(2)	Na(4)-N(11)	2.539(7)
Ge(2)-Se(4)	2.3473(6)	Se(1)-Na(3)	2.937(2)	Na(4)-N(10)	2.498(5)
Ge(2)-Se(5)	2.3629(6)	Na(1)-N(1)	2.513(5)	Na(4)-N(12)	2.476(6)
Ge(2)-Na(2)#1	3.213(2)	Na(1)-N(3)	2.570(5)	Na(3)-N(4)	2.484(6)
Ge(2)-Na(3)	3.508(2)	Na(1)-N(2)	2.630(6)	Na(3)-N(5)	2.429(5)
Ge(1)-Se(1)	2.3604(6)	Na(2)-Se(3)#3	2.977(2)	Na(5)-Se(5)#4	2.945(2)
Ge(1)-Na(1)	3.249(2)	Na(2)-Ge(2)#3	3.213(2)	Na(5)-N(9)	2.359(6)
Ge(1)-Se(3)-Na(2)#1	89.36(4)	Ge(2)-Se(5)-Na(5)#2	96.59(5)	N(2)-Na(2)-Ge(2)#3	137.28(14)
Ge(1)-Se(3)-Na(4)	82.59(4)	Na(3)-Se(5)-Na(2)#1	131.00(6)	N(2)-Na(2)-Se(6)#3	102.05(13)
Na(2)#1-Se(3)-Na(4)	144.42(6)	Na(3)-Se(5)-Na(5)#2	115.33(6)	N(2)-Na(2)-Se(5)#3	177.52(14)
Ge(1)-Se(2)-Na(1)	73.71(4)	Na(5)#2-Se(5)-Na(2)#1	109.26(6)	N(2)-Na(2)-N(1)	87.77(16)
Ge(1)-Se(2)-Na(4)	80.81(4)	Ge(1)-Se(1)-Na(1)	71.93(4)	Se(4)-Na(6)-Se(6)	79.19(5)
Ge(1)-Se(2)-Na(5)	84.89(5)	Ge(1)-Se(1)-Na(3)	95.62(5)	N(7)-Na(6)-Se(6)	80.17(13)
Na(1)-Se(2)-Na(4)	136.80(6)	Na(3)-Se(1)-Na(1)	94.30(6)	N(7)-Na(6)-Se(4)	149.21(16)
Na(5)-Se(2)-Na(1)	123.74(6)	Se(2)-Na(1)-Ge(1)	44.64(3)	N(7)-Na(6)-N(6)	96.60(19)
Na(5)-Se(2)-Na(4)	87.08(6)	Se(2)-Na(1)-Se(1)	78.67(5)	N(8)-Na(6)-Se(6)	100.32(12)
Ge(1)-Ge(2)-Na(2)#1	82.14(4)	Se(4)-Na(1)-Se(2)	102.06(6)	N(8)-Na(6)-Se(4)	107.68(13)
Ge(1)-Ge(2)-Na(3)	80.65(4)	Se(4)-Na(1)-Ge(1)	78.44(5)	N(8)-Na(6)-N(7)	98.30(19)
Se(6)-Ge(2)-Ge(1)	109.37(2)	Se(4)-Na(1)-Se(1)	93.88(6)	N(8)-Na(6)-N(6)	118.4(2)
Se(6)-Ge(2)-Se(4)	110.92(2)	Se(1)-Na(1)-Ge(1)	43.68(3)	N(6)-Na(6)-Se(6)	141.14(16)
Se(6)-Ge(2)-Se(5)	108.73(2)	N(1)-Na(1)-Se(2)	101.41(13)	N(6)-Na(6)-Se(4)	85.53(13)
Se(6)-Ge(2)-Na(2)#1	64.25(4)	N(1)-Na(1)-Ge(1)	138.98(14)	Se(3)-Na(4)-Se(2)	77.86(5)
Se(6)-Ge(2)-Na(3)	163.66(4)	N(1)-Na(1)-Se(4)	91.02(13)	N(11)-Na(4)-Se(3)	148.1(2)
Se(4)-Ge(2)-Ge(1)	108.70(2)	N(1)-Na(1)-Se(1)	174.97(14)	N(11)-Na(4)-Se(2)	82.33(15)
Se(4)-Ge(2)-Se(5)	112.26(2)	N(1)-Na(1)-N(3)	96.15(17)	N(10)-Na(4)-Se(3)	89.06(13)
Se(4)-Ge(2)-Na(2)#1	169.15(4)	N(1)-Na(1)-N(2)	90.20(16)	N(10)-Na(4)-Se(2)	154.70(15)
Se(4)-Ge(2)-Na(3)	76.40(4)	N(3)-Na(1)-Se(2)	89.64(13)	N(10)-Na(4)-N(11)	98.82(19)
Se(5)-Ge(2)-Ge(1)	106.75(2)	N(3)-Na(1)-Ge(1)	104.19(13)	N(12)-Na(4)-Se(3)	92.23(13)
Se(5)-Ge(2)-Na(2)#1	62.72(4)	N(3)-Na(1)-Se(4)	164.82(16)	N(12)-Na(4)-Se(2)	92.91(13)
Se(5)-Ge(2)-Na(3)	55.20(4)	N(3)-Na(1)-Se(1)	78.82(13)	N(12)-Na(4)-N(11)	113.7(2)
Na(2)#1-Ge(2)-Na(3)	105.81(6)	N(3)-Na(1)-N(2)	83.91(17)	N(12)-Na(4)-N(10)	109.34(18)
Se(3)-Ge(1)-Se(2)	109.37(2)	N(2)-Na(1)-Se(2)	167.28(14)	Se(5)-Na(3)-Ge(2)	41.95(3)
Se(3)-Ge(1)-Ge(2)	109.70(2)	N(2)-Na(1)-Ge(1)	126.70(13)	Se(5)-Na(3)-Se(1)	102.01(6)
Se(3)-Ge(1)-Se(1)	114.54(2)	N(2)-Na(1)-Se(4)	82.70(12)	Se(1)-Na(3)-Ge(2)	72.85(5)
Se(3)-Ge(1)-Na(1)	168.05(4)	N(2)-Na(1)-Se(1)	89.30(13)	N(4)-Na(3)-Ge(2)	151.85(14)
Se(2)-Ge(1)-Ge(2)	108.56(2)	Se(3)#3-Na(2)-Ge(2)#3	78.80(5)	N(4)-Na(3)-Se(5)	122.90(15)
Se(2)-Ge(1)-Na(1)	61.66(4)	Se(3)#3-Na(2)-Se(6)#3	99.44(6)	N(4)-Na(3)-Se(1)	93.15(15)
Ge(2)-Ge(1)-Na(1)	81.49(4)	Se(3)#3-Na(2)-Se(5)#3	97.49(6)	N(5)-Na(3)-Ge(2)	95.33(13)
Se(1)-Ge(1)-Se(2)	108.37(2)	Se(6)#3-Na(2)-Ge(2)#3	43.93(3)	N(5)-Na(3)-Se(5)	96.02(13)
Se(1)-Ge(1)-Ge(2)	106.11(2)	Se(5)#3-Na(2)-Ge(2)#3	44.60(3)	N(5)-Na(3)-Se(1)	134.35(15)
Se(1)-Ge(1)-Na(1)	64.39(4)	Se(5)#3-Na(2)-Se(6)#3	78.68(5)	N(5)-Na(3)-N(4)	111.42(19)
Ge(2)-Se(6)-Na(2)#1	71.82(4)	N(1)-Na(2)-Se(3)#3	171.35(14)	Se(6)-Na(5)-Se(2)	103.09(6)
Ge(2)-Se(6)-Na(6)	82.58(4)	N(1)-Na(2)-Ge(2)#3	104.04(12)	Se(6)-Na(5)-Se(5)#4	92.26(7)
Ge(2)-Se(6)-Na(5)	96.84(5)	N(1)-Na(2)-Se(6)#3	77.86(11)	Se(5)#4-Na(5)-Se(2)	133.79(8)
Na(2)#1-Se(6)-Na(6)	154.34(6)	N(1)-Na(2)-Se(5)#3	90.07(12)	N(9)-Na(5)-Se(2)	99.87(15)
Na(5)-Se(6)-Na(2)#1	90.96(6)	N(3)-Na(2)-Se(3)#3	90.45(15)	N(9)-Na(5)-Se(6)	128.23(16)
Na(5)-Se(6)-Na(6)	90.48(6)	N(3)-Na(2)-Ge(2)#3	132.10(14)	N(9)-Na(5)-Se(5)#4	104.05(14)
Ge(2)-Se(4)-Na(1)	90.95(4)	N(3)-Na(2)-Se(6)#3	167.30(16)	Na(1)-N(1)-Na(2)	69.94(14)
Ge(2)-Se(4)-Na(6)	85.33(5)	N(3)-Na(2)-Se(5)#3	92.21(14)	Na(2)-N(3)-Na(1)	72.15(15)
Na(1)-Se(4)-Na(6)	101.68(6)	N(3)-Na(2)-N(1)	93.46(18)	Na(2)-N(2)-Na(1)	70.20(15)
Ge(2)-Se(5)-Na(2)#1	72.68(4)	N(3)-Na(2)-N(2)	86.69(17)		
Ge(2)-Se(5)-Na(3)	82.85(5)	N(2)-Na(2)-Se(3)#3	84.76(13)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x, -y+3/2, z-1/2

#2 -x, y+1/2, -z+1/2

#3 x, -y+3/2, z+1/2

#4 -x, y-1/2, -z+1/2

2. Wasserstoffbrückenbindungen mit Protonendonor und -akzeptorabständen [\AA] und -winkeln [$^\circ$]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(7)-H(7B)...Se(3)#6	0.91	2.79	3.579(5)	145.7
N(7)-H(7C)...Se(5)#4	0.91	2.86	3.704(5)	154.9
N(10)-H(10B)...Se(3)#7	0.91	2.98	3.756(5)	144.6
N(10)-H(10C)...Se(5)#7	0.91	2.88	3.766(5)	165.6
N(8)-H(8A)...Se(5)#4	0.91	2.95	3.774(5)	151.4
N(8)-H(8B)...Se(2)#5	0.91	2.93	3.749(4)	150.1
N(8)-H(8C)...Se(2)	0.91	2.91	3.779(5)	159.6
N(12)-H(12C)...Se(1)	0.91	3.06	3.886(5)	152.1
N(9)-H(9A)...Se(4)#4	0.91	2.69	3.543(5)	157.5
N(9)-H(9B)...Se(6)#4	0.91	3.06	3.620(5)	122.0
N(9)-H(9C)...Se(3)	0.91	2.94	3.683(5)	140.1
N(4)-H(4C)...Se(1)#10	0.91	2.92	3.767(5)	154.7
N(5)-H(5A)...Se(6)#2	0.91	2.81	3.706(5)	166.6
N(5)-H(5C)...Se(4)	0.91	2.82	3.514(5)	134.4
N(6)-H(6C)...Se(1)#6	0.91	2.72	3.568(5)	155.6
N(1)-H(1C)...Se(6)#3	0.95(3)	2.76(3)	3.616(5)	149(5)
N(3)-H(3A)...Se(1)	0.94(2)	2.95(5)	3.610(5)	128(4)
N(2)-H(2C)...Se(3)#3	0.87(2)	2.96(3)	3.747(5)	151(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#2 -x,y+1/2,-z+1/2	#3 x,-y+3/2,z+1/2	#4 -x,y-1/2,-z+1/2
#5 -x,-y+1,-z+1	#6 x-1,y,z	#7 -x+1,y-1/2,-z+1/2
#10 -x+1,-y+2,-z+1		

Strukturchemische Daten zu $(\text{NH}_4)_4\text{Si}_4\text{S}_{10} \cdot 20\text{NH}_3$ in $\text{P2}_1/c$

1. Tabellen mit Bindungslängen [Å] und -winkeln [°]

S(1)-Si(1)	2.0423(8)	N(4)-H(4D)	0.836(12)	N(15)-H(15A)	0.936(9)
S(2)-Si(2)	2.0299(8)	N(5)-H(5A)	0.932(9)	N(15)-H(15B)	0.930(9)
S(3)-Si(3)	2.0453(8)	N(5)-H(5B)	0.930(9)	N(15)-H(15C)	0.924(9)
S(4)-Si(4)	2.0443(7)	N(5)-H(5C)	0.931(9)	N(16)-H(16A)	0.941(10)
S(5)-Si(1)	2.1549(8)	N(6)-H(6A)	0.927(9)	N(16)-H(16B)	0.945(9)
S(5)-Si(2)	2.1637(8)	N(6)-H(6B)	0.932(9)	N(16)-H(16C)	0.942(9)
S(6)-Si(3)	2.1507(8)	N(6)-H(6C)	0.931(9)	N(17)-H(17A)	0.943(9)
S(6)-Si(2)	2.1564(7)	N(7)-H(7A)	0.941(9)	N(17)-H(17B)	0.940(9)
S(7)-Si(3)	2.1522(8)	N(7)-H(7B)	0.932(9)	N(17)-H(17C)	0.941(9)
S(7)-Si(1)	2.1543(7)	N(7)-H(7C)	0.934(10)	N(18)-H(18A)	0.935(9)
S(8)-Si(4)	2.1472(8)	N(8)-H(8A)	0.933(9)	N(18)-H(18B)	0.930(9)
S(8)-Si(2)	2.1504(7)	N(8)-H(8B)	0.939(10)	N(18)-H(18C)	0.936(10)
S(9)-Si(4)	2.1517(7)	N(8)-H(8C)	0.942(9)	N(19)-H(19A)	0.935(9)
S(9)-Si(3)	2.1542(7)	N(9)-H(9A)	0.930(10)	N(19)-H(19B)	0.941(9)
S(10)-Si(4)	2.1509(7)	N(9)-H(9B)	0.939(10)	N(19)-H(19C)	0.944(10)
S(10)-Si(1)	2.1543(7)	N(9)-H(9C)	0.934(10)	N(20)-H(20A)	0.949(9)
N(1)-H(1A)	0.835(12)	N(10)-H(10A)	0.930(9)	N(20)-H(20B)	0.933(9)
N(1)-H(1B)	0.842(12)	N(10)-H(10B)	0.928(9)	N(20)-H(20C)	0.938(9)
N(1)-H(1C)	0.839(12)	N(10)-H(10C)	0.927(10)	N(21)-H(21A)	0.912(9)
N(1)-H(1D)	0.827(12)	N(11)-H(11A)	0.931(9)	N(21)-H(21B)	0.930(9)
N(2)-H(2A)	0.842(12)	N(11)-H(11B)	0.930(9)	N(21)-H(21C)	0.937(10)
N(2)-H(2B)	0.841(12)	N(11)-H(11C)	0.928(9)	N(22)-H(22A)	0.925(9)
N(2)-H(2C)	0.839(12)	N(12)-H(12A)	0.933(9)	N(22)-H(22B)	0.932(9)
N(2)-H(2D)	0.835(11)	N(12)-H(12B)	0.931(9)	N(22)-H(22C)	0.932(9)
N(3)-H(3A)	0.842(12)	N(12)-H(12C)	0.934(10)	N(23)-H(23A)	0.931(9)
N(3)-H(3B)	0.837(12)	N(13)-H(13A)	0.932(9)	N(23)-H(23B)	0.931(9)
N(3)-H(3C)	0.839(12)	N(13)-H(13B)	0.940(10)	N(23)-H(23C)	0.927(9)
N(3)-H(3D)	0.833(12)	N(13)-H(13C)	0.930(9)	N(24)-H(24A)	0.937(9)
N(4)-H(4A)	0.840(12)	N(14)-H(14A)	0.927(9)	N(24)-H(24B)	0.932(10)
N(4)-H(4B)	0.833(12)	N(14)-H(14B)	0.934(9)	N(24)-H(24C)	0.934(9)
N(4)-H(4C)	0.842(12)	N(14)-H(14C)	0.930(9)		
Si(1)-S(5)-Si(2)	108.93(3)	H(2B)-N(2)-H(2C)	108.3(19)	H(12A)-N(12)-H(12C)	103.6(17)
Si(3)-S(6)-Si(2)	108.83(3)	H(2A)-N(2)-H(2D)	110.2(19)	H(12B)-N(12)-H(12C)	104.3(18)
Si(3)-S(7)-Si(1)	108.65(3)	H(2B)-N(2)-H(2D)	109.0(19)	H(13A)-N(13)-H(13B)	100.4(17)
Si(4)-S(8)-Si(2)	108.71(3)	H(2C)-N(2)-H(2D)	112(2)	H(13A)-N(13)-H(13C)	101.8(17)
Si(4)-S(9)-Si(3)	109.01(3)	H(3A)-N(3)-H(3B)	111.0(19)	H(13B)-N(13)-H(13C)	101.0(17)
Si(4)-S(10)-Si(1)	108.43(3)	H(3A)-N(3)-H(3C)	105.5(19)	H(14A)-N(14)-H(14B)	105.2(17)
S(1)-Si(1)-S(10)	108.35(3)	H(3B)-N(3)-H(3C)	110(2)	H(14A)-N(14)-H(14C)	105.2(18)
S(1)-Si(1)-S(7)	109.87(3)	H(3A)-N(3)-H(3D)	111(2)	H(14B)-N(14)-H(14C)	104.7(18)
S(10)-Si(1)-S(7)	110.17(3)	H(3B)-N(3)-H(3D)	110.9(19)	H(15A)-N(15)-H(15B)	102.9(17)
S(1)-Si(1)-S(5)	109.03(3)	H(3C)-N(3)-H(3D)	107.4(19)	H(15A)-N(15)-H(15C)	103.9(17)
S(10)-Si(1)-S(5)	110.08(3)	H(4A)-N(4)-H(4B)	109.8(19)	H(15B)-N(15)-H(15C)	105.6(17)
S(7)-Si(1)-S(5)	109.32(3)	H(4A)-N(4)-H(4C)	106.8(19)	H(16A)-N(16)-H(16B)	97.3(17)
S(2)-Si(2)-S(8)	110.40(3)	H(4B)-N(4)-H(4C)	112(2)	H(16A)-N(16)-H(16C)	101.0(17)
S(2)-Si(2)-S(6)	109.26(3)	H(4A)-N(4)-H(4D)	110(2)	H(16B)-N(16)-H(16C)	98.0(16)
S(8)-Si(2)-S(6)	110.20(3)	H(4B)-N(4)-H(4D)	110.4(19)	H(17A)-N(17)-H(17B)	101.5(16)
S(2)-Si(2)-S(5)	108.07(3)	H(4C)-N(4)-H(4D)	107.5(19)	H(17A)-N(17)-H(17C)	102.5(17)
S(8)-Si(2)-S(5)	109.25(3)	H(5A)-N(5)-H(5B)	103.2(17)	H(17B)-N(17)-H(17C)	103.5(17)
S(6)-Si(2)-S(5)	109.62(3)	H(5A)-N(5)-H(5C)	100.6(17)	H(18A)-N(18)-H(18B)	103.0(17)
S(3)-Si(3)-S(6)	110.26(3)	H(5B)-N(5)-H(5C)	102.6(17)	H(18A)-N(18)-H(18C)	101.2(17)
S(3)-Si(3)-S(7)	108.85(3)	H(6A)-N(6)-H(6B)	105.1(17)	H(18B)-N(18)-H(18C)	102.8(17)
S(6)-Si(3)-S(7)	109.57(3)	H(6A)-N(6)-H(6C)	105.2(17)	H(19A)-N(19)-H(19B)	100.9(17)
S(3)-Si(3)-S(9)	108.38(3)	H(6B)-N(6)-H(6C)	104.4(18)	H(19A)-N(19)-H(19C)	102.3(17)
S(6)-Si(3)-S(9)	109.72(3)	H(7A)-N(7)-H(7B)	102.0(17)	H(19B)-N(19)-H(19C)	97.6(16)
S(7)-Si(3)-S(9)	110.04(3)	H(7A)-N(7)-H(7C)	101.2(17)	H(20A)-N(20)-H(20B)	98.9(17)
S(4)-Si(4)-S(8)	109.08(3)	H(7B)-N(7)-H(7C)	103.6(17)	H(20A)-N(20)-H(20C)	99.5(17)
S(4)-Si(4)-S(10)	108.90(3)	H(8A)-N(8)-H(8B)	106.3(18)	H(20B)-N(20)-H(20C)	103.4(17)
S(8)-Si(4)-S(10)	110.83(3)	H(8A)-N(8)-H(8C)	98.9(17)	H(21A)-N(21)-H(21B)	108.5(18)
S(4)-Si(4)-S(9)	108.93(3)	H(8B)-N(8)-H(8C)	100.8(17)	H(21A)-N(21)-H(21C)	102.1(18)
S(8)-Si(4)-S(9)	110.07(3)	H(9A)-N(9)-H(9B)	104.5(18)	H(21B)-N(21)-H(21C)	100.5(17)
S(10)-Si(4)-S(9)	109.00(3)	H(9A)-N(9)-H(9C)	105.3(19)	H(22A)-N(22)-H(22B)	104.2(17)
H(1A)-N(1)-H(1B)	109.3(19)	H(9B)-N(9)-H(9C)	102.4(18)	H(22A)-N(22)-H(22C)	104.5(18)
H(1A)-N(1)-H(1C)	107.7(19)	H(10A)-N(10)-H(10B)	103.7(17)	H(22B)-N(22)-H(22C)	103.3(17)
H(1B)-N(1)-H(1C)	109.5(19)	H(10A)-N(10)-H(10C)	104.2(17)	H(23A)-N(23)-H(23B)	104.0(17)
H(1A)-N(1)-H(1D)	111(2)	H(10B)-N(10)-H(10C)	104.8(17)	H(23A)-N(23)-H(23C)	104.3(17)
H(1B)-N(1)-H(1D)	111(2)	H(11A)-N(11)-H(11B)	103.4(17)	H(23B)-N(23)-H(23C)	105.5(17)
H(1C)-N(1)-H(1D)	108.2(19)	H(11A)-N(11)-H(11C)	105.8(17)	H(24A)-N(24)-H(24B)	103.8(18)
H(2A)-N(2)-H(2B)	109.6(19)	H(11B)-N(11)-H(11C)	102.7(17)	H(24A)-N(24)-H(24C)	103.0(17)
H(2A)-N(2)-H(2C)	107.5(19)	H(12A)-N(12)-H(12B)	103.6(17)	H(24B)-N(24)-H(24C)	103.6(17)

2. Wasserstoffbrückenbindungen mit Protonendonor und -akzeptorabständen [\AA] und -winkeln [$^\circ$]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(2)-H(2B)...S(3)	0.841(12)	2.603(12)	3.436(2)	171(2)
N(2)-H(2A)...N(6)#1	0.842(12)	2.113(12)	2.953(3)	176(2)
N(2)-H(2C)...N(14)#2	0.839(12)	1.997(12)	2.833(3)	174(3)
N(2)-H(2D)...N(22)#3	0.835(11)	2.118(13)	2.933(3)	165(2)
N(3)-H(3A)...S(4)#4	0.842(12)	2.534(12)	3.367(2)	170(2)
N(3)-H(3D)...S(5)	0.833(12)	2.828(15)	3.609(2)	157(2)
N(3)-H(3C)...N(7)	0.839(12)	2.030(13)	2.863(3)	172(2)
N(3)-H(3B)...N(11)#4	0.837(12)	2.019(12)	2.852(3)	173(3)
N(4)-H(4C)...S(1)	0.842(12)	2.546(12)	3.386(2)	176(2)
N(4)-H(4A)...N(10)#5	0.840(12)	2.103(12)	2.941(3)	176(2)
N(4)-H(4B)...N(13)	0.833(12)	2.151(13)	2.974(3)	170(3)
N(4)-H(4D)...N(15)#5	0.836(12)	2.041(12)	2.877(3)	179(3)
N(5)-H(5A)...S(1)#6	0.932(9)	2.774(18)	3.515(2)	137(2)
N(5)-H(5C)...N(8)	0.931(9)	2.86(2)	3.453(4)	123(2)
N(5)-H(5B)...N(15)	0.930(9)	3.06(2)	3.531(3)	113.5(18)
N(5)-H(5C)...N(16)#4	0.931(9)	2.596(14)	3.474(3)	157(2)
N(5)-H(5A)...N(18)#6	0.932(9)	3.15(2)	3.597(3)	111.6(18)
N(6)-H(6A)...S(2)#7	0.927(9)	2.701(14)	3.546(2)	152(2)
N(6)-H(6B)...S(10)	0.932(9)	3.08(2)	3.714(2)	126.9(18)
N(6)-H(6C)...N(7)#8	0.931(9)	2.99(2)	3.687(3)	133(2)
N(6)-H(6C)...N(24)	0.931(9)	2.472(13)	3.349(3)	157(2)
N(7)-H(7A)...S(1)	0.941(9)	2.649(10)	3.576(2)	169(2)
N(7)-H(7B)...N(6)#4	0.932(9)	3.25(2)	3.687(3)	110.7(17)
N(7)-H(7C)...N(18)#4	0.934(10)	2.64(2)	3.260(3)	124(2)
N(7)-H(7B)...N(24)#4	0.932(9)	2.356(16)	3.167(3)	145(2)
N(8)-H(8B)...S(3)	0.939(10)	2.849(12)	3.765(3)	166(2)
N(8)-H(8A)...N(5)	0.933(9)	2.82(2)	3.453(4)	126(2)
N(8)-H(8A)...N(16)#4	0.933(9)	2.565(16)	3.397(4)	149(2)
N(8)-H(8C)...N(20)#2	0.942(9)	3.26(2)	3.780(4)	117.1(17)
N(9)-H(9B)...S(1)	0.939(10)	2.884(15)	3.782(3)	161(2)
N(9)-H(9C)...N(8)#7	0.934(10)	2.858(17)	3.681(5)	148(2)
N(9)-H(9A)...N(20)#5	0.930(10)	2.300(10)	3.222(4)	170(3)
N(10)-H(10A)...S(2)#8	0.930(9)	2.751(10)	3.673(2)	172(2)
N(10)-H(10C)...S(8)	0.927(10)	3.10(2)	3.572(2)	113.7(17)
N(10)-H(10A)...N(14)#8	0.930(9)	3.15(2)	3.597(3)	111.6(17)
N(10)-H(10B)...N(16)	0.928(9)	2.69(2)	3.388(3)	132(2)
N(10)-H(10C)...N(22)	0.927(10)	3.17(3)	3.607(3)	111(2)
N(11)-H(11A)...S(3)#8	0.931(9)	2.795(12)	3.682(2)	160(2)
N(11)-H(11C)...S(10)	0.928(9)	3.22(2)	3.745(2)	118.2(19)
N(12)-H(12A)...S(4)#3	0.933(9)	2.783(11)	3.692(2)	165(2)
N(12)-H(12A)...N(22)#3	0.933(9)	3.20(2)	3.749(3)	119.6(19)
N(13)-H(13B)...S(7)	0.940(10)	2.93(2)	3.613(2)	131(2)
N(13)-H(13C)...S(9)#1	0.930(9)	2.818(15)	3.645(2)	149(2)
N(14)-H(14B)...S(2)	0.934(9)	2.714(15)	3.550(2)	149(2)
N(14)-H(14C)...S(4)#4	0.930(9)	2.832(15)	3.657(2)	148(2)
N(14)-H(14A)...N(8)#9	0.927(9)	2.507(18)	3.290(4)	142(2)
N(14)-H(14C)...N(19)	0.930(9)	3.04(3)	3.539(4)	115.5(19)
N(15)-H(15C)...S(2)	0.924(9)	2.716(12)	3.614(2)	164(2)
N(15)-H(15B)...N(5)	0.930(9)	3.06(3)	3.531(3)	113.1(18)
N(15)-H(15B)...N(12)	0.930(9)	2.342(10)	3.262(3)	170(2)
N(15)-H(15A)...N(18)#6	0.936(9)	2.332(10)	3.266(3)	176(2)
N(16)-H(16C)...S(2)	0.942(9)	2.802(16)	3.652(3)	151(2)
N(16)-H(16B)...N(9)#10	0.945(9)	3.06(2)	3.654(4)	122.4(19)
N(16)-H(16B)...N(20)	0.945(9)	2.870(17)	3.733(4)	152(2)
N(17)-H(17A)...N(9)#11	0.943(9)	2.423(11)	3.353(4)	169(2)
N(17)-H(17A)...N(19)	0.943(9)	3.20(2)	3.776(4)	121.1(17)
N(18)-H(18A)...S(1)	0.935(9)	2.885(14)	3.729(2)	151(2)
N(18)-H(18C)...S(7)#8	0.936(10)	3.24(2)	3.710(2)	113.2(17)
N(18)-H(18B)...S(10)	0.930(9)	3.14(2)	3.783(2)	128.2(18)
N(18)-H(18B)...N(7)#8	0.930(9)	2.66(2)	3.260(3)	123(2)
N(18)-H(18B)...N(11)	0.930(9)	3.17(3)	3.642(3)	113.6(19)
N(18)-H(18A)...N(17)	0.935(9)	2.81(2)	3.435(3)	124.9(18)
N(18)-H(18C)...N(23)#8	0.936(10)	3.08(2)	3.626(3)	119(2)
N(19)-H(19A)...S(5)	0.935(9)	2.813(13)	3.724(3)	165(2)
N(19)-H(19C)...N(9)	0.944(10)	2.751(13)	3.660(5)	162(2)
N(19)-H(19B)...N(9)#11	0.941(9)	2.413(13)	3.300(4)	157(2)
N(19)-H(19B)...N(17)	0.941(9)	3.12(2)	3.776(4)	128.1(19)
N(20)-H(20C)...S(2)	0.938(9)	2.843(11)	3.771(3)	170(2)
N(20)-H(20A)...N(6)#6	0.949(9)	3.06(2)	3.749(4)	131.1(19)
N(20)-H(20B)...N(8)#9	0.933(9)	2.902(13)	3.780(4)	157(2)
N(20)-H(20A)...N(24)#6	0.949(9)	2.444(14)	3.319(4)	153(2)
N(22)-H(22C)...S(4)	0.932(9)	2.738(12)	3.634(2)	161(2)
N(22)-H(22B)...S(8)	0.932(9)	3.17(2)	3.687(2)	116.9(17)
N(22)-H(22A)...S(9)#3	0.925(9)	2.831(19)	3.529(2)	133(2)
N(22)-H(22B)...N(12)	0.932(9)	2.79(2)	3.452(3)	128.5(19)
N(22)-H(22C)...N(12)#3	0.932(9)	3.29(2)	3.749(3)	112.3(17)
N(22)-H(22B)...N(15)	0.932(9)	2.811(13)	3.681(3)	156(2)

Fortsetzung s. nächste Seite!

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1, -y+2, -z+1	#2 -x, y+1/2, -z+1/2	#3 -x, -y+2, -z+1	#4 x, -y+3/2, z-1/2
#5 x+1, y, z	#6 x-1, -y+3/2, z-1/2	#7 x+1, -y+3/2, z+1/2	#8 x, -y+3/2, z+1/2
#9 -x, y-1/2, -z+1/2	#10 x-1, y, z	#11 -x+1, -y+1, -z+1	#12 -x, -y+1, -z+1

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(23)-H(23B)...S(3)	0.931(9)	2.827(12)	3.704(2)	157(2)
N(23)-H(23A)...S(4)#1	0.931(9)	2.874(18)	3.615(2)	137(2)
N(23)-H(23C)...N(13)	0.927(9)	3.14(3)	3.585(3)	111.8(18)
N(23)-H(23C)...N(15)#5	0.927(9)	2.56(2)	3.244(3)	130(2)
N(24)-H(24C)...S(3)#1	0.934(9)	2.759(12)	3.657(2)	162(2)
N(24)-H(24B)...S(4)	0.932(10)	2.874(13)	3.772(2)	162(2)
N(24)-H(24A)...N(19)#8	0.937(9)	2.762(16)	3.573(4)	145.4(19)
N(24)-H(24C)...N(23)#1	0.934(9)	2.89(3)	3.383(3)	114.7(19)
N(9)-H(9B)...N(19)	0.939(10)	3.23(3)	3.660(5)	110(2)
N(8)-H(8C)...N(21)#2	0.942(9)	3.04(2)	3.539(5)	114.4(19)
N(8)-H(8C)...N(21)#4	0.942(9)	2.613(14)	3.529(5)	164(2)
N(14)-H(14A)...N(21)	0.927(9)	3.07(2)	3.601(5)	118.5(17)
N(21)-H(21A)...N(8)#9	0.912(9)	2.711(16)	3.539(5)	151(2)
N(21)-H(21C)...N(9)#11	0.937(10)	2.947(17)	3.754(6)	145(2)
N(21)-H(21B)...N(14)	0.930(9)	3.12(3)	3.601(5)	114.0(19)
N(21)-H(21A)...N(20)	0.912(9)	2.84(2)	3.359(4)	117.0(19)
N(21)-H(21A)...N(21)#12	0.912(9)	3.04(2)	3.644(7)	125(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1, -y+2, -z+1	#2 -x, y+1/2, -z+1/2	#3 -x, -y+2, -z+1	#4 x, -y+3/2, z-1/2
#5 x+1, y, z	#6 x-1, -y+3/2, z-1/2	#7 x+1, -y+3/2, z+1/2	#8 x, -y+3/2, z+1/2
#9 -x, y-1/2, -z+1/2	#10 x-1, y, z	#11 -x+1, -y+1, -z+1	#12 -x, -y+1, -z+1

Strukturchemische Daten zu CsP₇ in Pbcm

1. Tabellen mit Bindungslängen [Å] und -winkeln [°]

Cs(1)-P(1)#1	4.0207(13)	P(2)#6-Cs(1)-P(2)#5	93.21(2)	P(5)#9-Cs(1)-P(2)#4	0.34(2)
Cs(1)-P(1)#2	4.0207(13)	P(3)#7-Cs(1)-P(1)#2	100.52(3)	P(5)#1-Cs(1)-P(2)#3	2.67(2)
Cs(1)-P(2)#3	3.7977(11)	P(3)#7-Cs(1)-P(1)#1	70.32(3)	P(5)#1-Cs(1)-P(2)#4	5.57(2)
Cs(1)-P(2)#4	3.8425(11)	P(3)-Cs(1)-P(1)#1	100.52(3)	P(5)#1-Cs(1)-P(2)#5	0.34(2)
Cs(1)-P(2)#5	3.8425(11)	P(3)-Cs(1)-P(1)#2	70.32(3)	P(5)#9-Cs(1)-P(5)#1	4.84(3)
Cs(1)-P(2)#6	3.7977(11)	P(3)-Cs(1)-P(2)#6	117.58(2)	Cs(1)#10-P(1)-Cs(1)#1	3.79(3)
Cs(1)-P(3)	3.5730(12)	P(3)-Cs(1)-P(2)#5	68.80(3)	P(3)-P(1)-Cs(1)#1	7.51(4)
Cs(1)-P(3)#7	3.5730(12)	P(3)#7-Cs(1)-P(2)#3	117.58(2)	P(3)-P(1)-Cs(1)#10	7.51(4)
Cs(1)-P(4)#8	3.6865(12)	P(3)#7-Cs(1)-P(2)#6	64.05(2)	P(3)-P(1)-P(5)#11	4.91(7)
Cs(1)-P(4)#5	3.6865(12)	P(3)-Cs(1)-P(2)#3	64.05(2)	P(3)-P(1)-P(5)	4.91(7)
Cs(1)-P(5)#1	3.7170(11)	P(3)-Cs(1)-P(2)#4	122.62(3)	P(5)-P(1)-Cs(1)#10	5.96(6)
Cs(1)-P(5)#9	3.7170(11)	P(3)#7-Cs(1)-P(2)#4	68.80(3)	P(5)-P(1)-Cs(1)#1	5.99(4)
P(1)-Cs(1)#1	4.0207(13)	P(3)#7-Cs(1)-P(2)#5	122.62(3)	P(5)#11-P(1)-Cs(1)#10	5.99(4)
P(1)-Cs(1)#10	4.0207(13)	P(3)-Cs(1)-P(3)#7	168.57(6)	P(5)#11-P(1)-Cs(1)#1	5.96(6)
P(1)-P(3)	2.142(2)	P(3)-Cs(1)-P(4)#5	75.89(3)	P(5)#11-P(1)-P(5)	9.42(8)
P(1)-P(5)#11	2.2075(15)	P(3)#7-Cs(1)-P(4)#5	112.98(3)	Cs(1)#13-P(2)-Cs(1)#12	6.43(3)
P(1)-P(5)	2.2076(15)	P(3)-Cs(1)-P(4)#8	112.98(3)	P(2)#11-P(2)-Cs(1)#12	9.680(16)
P(2)-Cs(1)#12	3.8425(11)	P(3)#7-Cs(1)-P(4)#8	75.89(3)	P(2)#11-P(2)-Cs(1)#13	9.921(16)
P(2)-Cs(1)#13	3.7977(11)	P(3)-Cs(1)-P(5)#1	101.54(3)	P(4)-P(2)-Cs(1)#12	8.93(4)
P(2)-P(2)#11	2.239(2)	P(3)#7-Cs(1)-P(5)#1	67.04(3)	P(4)-P(2)-Cs(1)#13	4.04(6)
P(2)-P(4)	2.2385(17)	P(3)-Cs(1)-P(5)#9	67.04(3)	P(4)-P(2)-P(2)#11	9.99(3)
P(2)-P(5)#11	2.2064(16)	P(3)#7-Cs(1)-P(5)#9	101.54(3)	P(5)#11-P(2)-Cs(1)#12	6.23(5)
P(3)-Cs(1)#11	3.5730(12)	P(4)#8-Cs(1)-P(1)#2	175.86(2)	P(5)#11-P(2)-Cs(1)#13	0.47(4)
P(3)-P(4)	2.134(2)	P(4)#8-Cs(1)-P(1)#1	98.21(2)	P(5)#11-P(2)-P(2)#11	1.33(4)
P(4)-Cs(1)#8	3.6865(12)	P(4)#5-Cs(1)-P(1)#2	98.21(2)	P(5)#11-P(2)-P(4)	3.35(6)
P(4)-Cs(1)#12	3.6865(12)	P(4)#5-Cs(1)-P(1)#1	175.86(2)	Cs(1)#11-P(3)-Cs(1)	4.99(3)
P(4)-P(2)#11	2.2385(17)	P(4)#8-Cs(1)-P(2)#5	60.82(2)	P(1)-P(3)-Cs(1)#11	1.42(5)
P(5)-Cs(1)#1	3.7170(11)	P(4)#5-Cs(1)-P(2)#5	34.51(3)	P(1)-P(3)-Cs(1)	1.42(5)
P(5)-P(2)#11	2.2064(16)	P(4)#8-Cs(1)-P(2)#3	61.54(3)	P(4)-P(3)-Cs(1)	5.48(6)
P(5)-P(5)#14	2.225(2)	P(4)#5-Cs(1)-P(2)#6	61.54(3)	P(4)-P(3)-Cs(1)#11	5.48(6)
		P(4)#5-Cs(1)-P(2)#4	60.82(2)	P(4)-P(3)-P(1)	9.30(9)
		P(4)#8-Cs(1)-P(2)#6	106.80(3)	Cs(1)#8-P(4)-Cs(1)#12	1.80(3)
		P(4)#8-Cs(1)-P(2)#4	34.51(3)	P(2)-P(4)-Cs(1)#8	5.00(6)
		P(4)#5-Cs(1)-P(2)#3	106.80(3)	P(2)-P(4)-Cs(1)#12	6.56(4)
		P(4)#8-Cs(1)-P(4)#5	85.19(4)	P(2)#11-P(4)-Cs(1)#12	5.00(6)
		P(4)#8-Cs(1)-P(5)#1	125.68(2)	P(2)#11-P(4)-Cs(1)#8	6.56(4)
		P(4)#5-Cs(1)-P(5)#1	145.24(3)	P(2)-P(4)-P(2)#11	0.03(7)
		P(4)#8-Cs(1)-P(5)#9	145.24(3)	P(3)-P(4)-Cs(1)#12	0.71(4)
		P(4)#5-Cs(1)-P(5)#9	125.68(2)	P(3)-P(4)-Cs(1)#8	0.71(4)
		P(5)#9-Cs(1)-P(1)#2	32.85(2)	P(3)-P(4)-P(2)	8.93(8)
		P(5)#1-Cs(1)-P(1)#1	32.85(2)	P(3)-P(4)-P(2)#11	8.93(8)
		P(5)#1-Cs(1)-P(1)#2	50.37(2)	P(1)-P(5)-Cs(1)#1	1.15(5)
		P(5)#9-Cs(1)-P(1)#1	50.37(2)	P(1)-P(5)-P(5)#14	6.39(7)
		P(5)#9-Cs(1)-P(2)#5	135.57(2)	P(2)#11-P(5)-Cs(1)#1	7.62(5)
		P(5)#9-Cs(1)-P(2)#6	102.67(2)	P(2)#11-P(5)-P(1)	1.19(6)
		P(5)#1-Cs(1)-P(2)#6	91.36(2)	P(2)#11-P(5)-P(5)#14	6.62(4)
		P(5)#9-Cs(1)-P(2)#3	91.36(2)	P(5)#14-P(5)-Cs(1)#1	2.582(16)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1, -y+1, -z+1	#2 -x+1, y-1/2, -z+1/2	#3 x, -y+3/2, z+1/2	#4 -x+2, -y+1, z+1/2	#5 -x+2, y-1/2, -z+1/2
#6 x, y-1, -z+1/2	#7 x, -y+1/2, z+1/2	#8 -x+2, -y+1, -z+1	#9 -x+1, y-1/2, z	#10 -x+1, -y+1, z-1/2
#11 x, y, -z+1/2	#12 -x+2, -y+1, z-1/2	#13 x, y+1, -z+1/2	#14 x, -y+3/2, -z+1	

Strukturchemische Daten zu $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]\text{CsS}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ in $P2_12_12_1$

1. Tabellen mit Bindungslängen [Å] und -winkeln [°]

Cs(1)-S(1)	3.5285(5)	N(2)-H(2B)	0.868(19)	C(5)-C(6)	1.497(3)
Cs(1)-S(3)	3.5856(5)	N(2)-H(2C)	0.872(18)	C(3)-H(3A)	1.00(3)
Cs(1)-O(5)	3.2261(13)	C(11)-H(11A)	0.96(3)	C(3)-H(3B)	0.97(3)
Cs(1)-O(2)	3.0899(13)	C(11)-H(11B)	0.95(2)	C(3)-C(4)	1.499(3)
Cs(1)-O(6)	3.0435(13)	C(11)-O(6)	1.419(2)	N(3)-Cs(2)#1	3.503(2)
Cs(1)-O(4)	3.0253(13)	C(11)-C(12)	1.501(3)	N(3)-H(3C)	0.830(19)
Cs(1)-O(1)	3.1620(14)	O(5)-C(8)	1.421(2)	N(3)-H(3D)	0.853(19)
Cs(1)-O(3)	3.2203(13)	O(5)-C(9)	1.429(2)	N(3)-H(3E)	0.885(19)
Cs(1)-N(1)	3.2977(18)	O(2)-C(3)	1.423(2)	N(1)-H(1A)	0.9100
Cs(2)-S(2)	3.8157(5)	O(2)-C(2)	1.421(2)	N(1)-H(1B)	0.9100
Cs(2)-S(2)#2	3.5737(5)	O(6)-C(10)	1.420(2)	N(1)-H(1C)	0.9100
Cs(2)-S(1)#2	3.5733(5)	O(4)-C(6)	1.427(2)	C(9)-H(9A)	1.00(3)
Cs(2)-S(3)	3.6964(5)	O(4)-C(7)	1.422(2)	C(9)-H(9B)	1.00(2)
Cs(2)-S(4)#2	3.6751(5)	O(1)-C(12)	1.425(2)	C(1)-H(1D)	0.99(3)
Cs(2)-S(4)	3.5501(5)	O(1)-C(1)	1.429(2)	C(1)-H(1E)	0.94(3)
Cs(2)-N(2)	3.257(2)	O(3)-C(5)	1.426(2)	C(1)-C(2)	1.498(3)
Cs(2)-N(2)#1	3.493(2)	O(3)-C(4)	1.427(2)	C(6)-H(6A)	1.02(3)
Cs(2)-N(3)#2	3.503(2)	C(8)-H(8A)	1.04(2)	C(6)-H(6B)	0.96(3)
Cs(2)-N(3)	3.257(2)	C(8)-H(8B)	0.97(3)	C(2)-H(2D)	0.99(3)
S(2)-Cs(2)#1	3.5737(5)	C(8)-C(7)	1.505(3)	C(2)-H(2E)	0.96(3)
S(2)-S(1)	2.0539(7)	C(10)-H(10A)	0.95(3)	C(4)-H(4A)	0.97(2)
S(2)-S(3)	2.0732(7)	C(10)-H(10B)	0.93(3)	C(4)-H(4B)	0.95(3)
S(1)-Cs(2)#1	3.5733(5)	C(10)-C(9)	1.505(3)	C(7)-H(7A)	0.96(3)
S(3)-S(4)	2.0503(8)	C(12)-H(12A)	0.93(3)	C(7)-H(7B)	1.01(2)
S(4)-Cs(2)#1	3.6750(5)	C(12)-H(12B)	0.98(2)		
N(2)-Cs(2)#2	3.493(2)	C(5)-H(5A)	0.95(3)		
N(2)-H(2A)	0.881(19)	C(5)-H(5B)	0.98(2)		

S(1)-Cs(1)-S(3)	57.390(11)	N(3)-Cs(2)-S(1)#2	74.37(4)
O(5)-Cs(1)-S(1)	124.18(2)	N(3)#2-Cs(2)-S(1)#2	113.69(3)
O(5)-Cs(1)-S(3)	87.27(2)	N(3)#2-Cs(2)-S(3)	61.06(3)
O(5)-Cs(1)-N(1)	150.53(5)	N(3)-Cs(2)-S(3)	115.82(4)
O(2)-Cs(1)-S(1)	94.95(3)	N(3)-Cs(2)-S(4)#2	72.83(4)
O(2)-Cs(1)-S(3)	141.53(3)	N(3)#2-Cs(2)-S(4)#2	102.28(4)
O(2)-Cs(1)-O(5)	131.05(3)	N(3)#2-Cs(2)-S(4)	72.86(4)
O(2)-Cs(1)-O(1)	54.41(4)	N(3)-Cs(2)-S(4)	110.35(4)
O(2)-Cs(1)-O(3)	53.62(3)	N(3)-Cs(2)-N(2)#1	64.32(5)
O(2)-Cs(1)-N(1)	68.73(5)	N(3)-Cs(2)-N(2)	105.11(5)
O(6)-Cs(1)-S(1)	86.23(3)	N(3)-Cs(2)-N(3)#2	169.297(18)
O(6)-Cs(1)-S(3)	96.61(3)	Cs(2)#1-S(2)-Cs(2)	68.756(8)
O(6)-Cs(1)-O(5)	53.78(4)	S(1)-S(2)-Cs(2)#1	73.288(19)
O(6)-Cs(1)-O(2)	108.57(4)	S(1)-S(2)-Cs(2)	141.84(2)
O(6)-Cs(1)-O(1)	55.28(3)	S(1)-S(2)-S(3)	111.73(3)
O(6)-Cs(1)-O(3)	127.60(3)	S(3)-S(2)-Cs(2)#1	98.21(2)
O(6)-Cs(1)-N(1)	149.96(4)	S(3)-S(2)-Cs(2)	70.836(18)
O(4)-Cs(1)-S(1)	148.51(3)	Cs(1)-S(1)-Cs(2)#1	123.455(15)
O(4)-Cs(1)-S(3)	92.03(3)	S(2)-S(1)-Cs(1)	90.53(2)
O(4)-Cs(1)-O(5)	53.94(3)	S(2)-S(1)-Cs(2)#1	73.310(18)
O(4)-Cs(1)-O(2)	107.45(4)	Cs(1)-S(3)-Cs(2)	163.387(14)
O(4)-Cs(1)-O(6)	106.44(4)	S(2)-S(3)-Cs(1)	88.647(19)
O(4)-Cs(1)-O(1)	129.40(4)	S(2)-S(3)-Cs(2)	77.173(18)
O(4)-Cs(1)-O(3)	54.46(3)	S(4)-S(3)-Cs(1)	108.24(2)
O(4)-Cs(1)-N(1)	102.66(4)	S(4)-S(3)-Cs(2)	69.678(19)
O(1)-Cs(1)-S(1)	81.65(3)	S(4)-S(3)-S(2)	110.44(3)
O(1)-Cs(1)-S(3)	132.97(3)	Cs(2)-S(4)-Cs(2)#1	70.617(9)
O(1)-Cs(1)-O(5)	99.57(3)	S(3)-S(4)-Cs(2)	77.53(2)
O(1)-Cs(1)-O(3)	96.83(3)	S(3)-S(4)-Cs(2)#1	95.62(2)
O(1)-Cs(1)-N(1)	109.78(5)	Cs(2)-N(2)-Cs(2)#2	76.37(5)
O(3)-Cs(1)-S(1)	137.51(2)	Cs(2)#2-N(2)-H(2A)	68.6(18)
O(3)-Cs(1)-S(3)	128.46(2)	Cs(2)-N(2)-H(2A)	131.9(17)
O(3)-Cs(1)-O(5)	98.07(3)	Cs(2)#2-N(2)-H(2B)	155.5(18)
O(3)-Cs(1)-N(1)	76.33(4)	Cs(2)-N(2)-H(2B)	96.6(18)
N(1)-Cs(1)-S(1)	64.74(3)	Cs(2)#2-N(2)-H(2C)	97.0(18)
N(1)-Cs(1)-S(3)	74.87(4)	Cs(2)-N(2)-H(2C)	101.5(17)
S(2)#2-Cs(2)-S(2)	169.197(13)	H(2A)-N(2)-H(2B)	102(2)
S(2)#2-Cs(2)-S(3)	146.955(11)	H(2A)-N(2)-H(2C)	114(3)
S(2)#2-Cs(2)-S(4)#2	55.689(11)	H(2B)-N(2)-H(2C)	107(3)
S(1)#2-Cs(2)-S(2)#2	33.402(11)	H(11A)-C(11)-H(11B)	108(2)
S(1)#2-Cs(2)-S(2)	156.541(12)	O(6)-C(11)-H(11A)	109.1(15)
S(1)#2-Cs(2)-S(3)	149.906(12)	O(6)-C(11)-H(11B)	108.7(16)
S(1)#2-Cs(2)-S(4)#2	72.274(12)	O(6)-C(11)-C(12)	109.38(15)
S(3)-Cs(2)-S(2)	31.991(10)	C(12)-C(11)-H(11A)	111.8(15)
S(4)#2-Cs(2)-S(2)	116.899(11)	C(12)-C(11)-H(11B)	109.8(15)
S(4)-Cs(2)-S(2)#2	131.683(12)	C(8)-O(5)-Cs(1)	101.16(10)
S(4)-Cs(2)-S(2)	54.606(11)	C(8)-O(5)-C(9)	112.41(14)
S(4)-Cs(2)-S(1)#2	117.786(12)	C(9)-O(5)-Cs(1)	102.91(10)
S(4)#2-Cs(2)-S(3)	137.031(12)	C(3)-O(2)-Cs(1)	122.18(11)
S(4)-Cs(2)-S(3)	32.792(12)	C(2)-O(2)-Cs(1)	119.23(11)
S(4)-Cs(2)-S(4)#2	169.823(6)	C(2)-O(2)-C(3)	112.11(15)

Fortsetzung s. nächste Seite!

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $x+1/2, -y+1/2, -z$ #2 $x-1/2, -y+1/2, -z$

N(2)-Cs(2)-S(2)	59.89(4)	C(11)-O(6)-Cs(1)	119.61(10)
N(2)#1-Cs(2)-S(2)#2	91.45(4)	C(11)-O(6)-C(10)	112.37(14)
N(2)#1-Cs(2)-S(2)	99.34(4)	C(10)-O(6)-Cs(1)	122.83(11)
N(2)-Cs(2)-S(2)#2	109.34(4)	C(6)-O(4)-Cs(1)	121.72(10)
N(2)-Cs(2)-S(1)#2	138.77(4)	C(7)-O(4)-Cs(1)	122.54(11)
N(2)#1-Cs(2)-S(1)#2	59.60(4)	C(7)-O(4)-C(6)	112.16(14)
N(2)-Cs(2)-S(3)	68.62(4)	C(12)-O(1)-Cs(1)	102.55(10)
N(2)#1-Cs(2)-S(3)	97.81(4)	C(12)-O(1)-C(1)	111.54(15)
N(2)-Cs(2)-S(4)	101.31(4)	C(1)-O(1)-Cs(1)	101.26(10)
N(2)#1-Cs(2)-S(4)	67.61(4)	C(5)-O(3)-Cs(1)	100.31(10)
N(2)-Cs(2)-S(4)#2	68.55(4)	C(5)-O(3)-C(4)	110.91(14)
N(2)#1-Cs(2)-S(4)#2	121.59(4)	C(4)-O(3)-Cs(1)	106.32(10)
N(2)-Cs(2)-N(2)#1	158.09(6)	O(5)-C(8)-H(8A)	110.2(16)
N(2)#1-Cs(2)-N(3)#2	125.42(5)	O(5)-C(8)-H(8B)	105.1(15)
N(2)-Cs(2)-N(3)#2	64.20(5)	O(5)-C(8)-C(7)	108.75(15)
N(3)-Cs(2)-S(2)	87.49(4)	H(8A)-C(8)-H(8B)	112(2)
N(3)#2-Cs(2)-S(2)	86.38(3)	C(7)-C(8)-H(8A)	107.1(14)
N(3)-Cs(2)-S(2)#2	96.81(4)	C(7)-C(8)-H(8B)	113.9(15)
N(3)#2-Cs(2)-S(2)#2	87.79(3)	O(6)-C(10)-H(10A)	111.0(15)
O(6)-C(10)-H(10B)	109.5(16)	H(1B)-N(1)-H(1C)	109.5
O(6)-C(10)-C(9)	108.84(15)	O(5)-C(9)-C(10)	108.68(15)
H(10A)-C(10)-H(10B)	105(2)	O(5)-C(9)-H(9A)	109.6(15)
C(9)-C(10)-H(10A)	111.1(17)	O(5)-C(9)-H(9B)	105.7(15)
C(9)-C(10)-H(10B)	111.7(17)	C(10)-C(9)-H(9A)	113.1(15)
C(11)-C(12)-H(12A)	106.9(17)	C(10)-C(9)-H(9B)	109.0(15)
C(11)-C(12)-H(12B)	110.1(15)	H(9A)-C(9)-H(9B)	110(2)
O(1)-C(12)-C(11)	108.91(15)	O(1)-C(1)-H(1D)	110.4(15)
O(1)-C(12)-H(12A)	110.6(16)	O(1)-C(1)-H(1E)	108.2(16)
O(1)-C(12)-H(12B)	110.8(15)	O(1)-C(1)-C(2)	108.65(16)
H(12A)-C(12)-H(12B)	110(2)	H(1D)-C(1)-H(1E)	106(2)
O(3)-C(5)-H(5A)	107.8(16)	C(2)-C(1)-H(1D)	111.9(16)
O(3)-C(5)-H(5B)	113.4(15)	C(2)-C(1)-H(1E)	112.0(16)
O(3)-C(5)-C(6)	109.40(16)	O(4)-C(6)-C(5)	108.70(15)
H(5A)-C(5)-H(5B)	108(2)	O(4)-C(6)-H(6A)	109.3(15)
C(6)-C(5)-H(5A)	111.7(15)	O(4)-C(6)-H(6B)	109.2(15)
C(6)-C(5)-H(5B)	106.8(14)	C(5)-C(6)-H(6A)	112.1(15)
O(2)-C(3)-H(3A)	108.7(15)	C(5)-C(6)-H(6B)	108.7(15)
O(2)-C(3)-H(3B)	109.7(15)	H(6A)-C(6)-H(6B)	109(2)
O(2)-C(3)-C(4)	109.58(16)	O(2)-C(2)-C(1)	108.94(16)
H(3A)-C(3)-H(3B)	109(2)	O(2)-C(2)-H(2D)	112.7(16)
C(4)-C(3)-H(3A)	110.0(15)	O(2)-C(2)-H(2E)	114.4(17)
C(4)-C(3)-H(3B)	110.2(15)	C(1)-C(2)-H(2D)	106.7(16)
Cs(2)-N(3)-Cs(2)#1	76.24(4)	C(1)-C(2)-H(2E)	105.8(16)
Cs(2)#1-N(3)-H(3C)	150.8(18)	H(2D)-C(2)-H(2E)	108(2)
Cs(2)-N(3)-H(3C)	83.6(18)	O(3)-C(4)-C(3)	109.34(15)
Cs(2)#1-N(3)-H(3D)	67.6(17)	O(3)-C(4)-H(4A)	112.5(15)
Cs(2)-N(3)-H(3D)	127.1(17)	O(3)-C(4)-H(4B)	106.4(15)
Cs(2)-N(3)-H(3E)	136.5(17)	C(3)-C(4)-H(4A)	105.8(15)
Cs(2)#1-N(3)-H(3E)	106.3(17)	C(3)-C(4)-H(4B)	112.1(17)
H(3C)-N(3)-H(3D)	111(2)	H(4A)-C(4)-H(4B)	111(2)
H(3C)-N(3)-H(3E)	103(2)	O(4)-C(7)-C(8)	108.71(15)
H(3D)-N(3)-H(3E)	91(2)	O(4)-C(7)-H(7A)	109.0(15)
Cs(1)-N(1)-H(1A)	109.5	O(4)-C(7)-H(7B)	108.7(14)
Cs(1)-N(1)-H(1B)	109.5	C(8)-C(7)-H(7A)	108.3(15)
Cs(1)-N(1)-H(1C)	109.5	C(8)-C(7)-H(7B)	111.0(14)
H(1A)-N(1)-H(1B)	109.5	H(7A)-C(7)-H(7B)	111(2)
H(1A)-N(1)-H(1C)	109.5		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x+1/2,-y+1/2,-z #2 x-1/2,-y+1/2,-z

Strukturchemische Daten zu $[Zn(NH_3)_6](CH_3COO)_2 \cdot 2 NH_3$ in $P\bar{1}$

1. Tabellen mit Bindungslängen [Å] und -winkeln [°]

Zn(1)-N(2)	2.183(3)	N(1)-H(1C)	0.87(2)	N(7)-H(7A)	0.86(2)
Zn(1)-N(1)	2.181(2)	N(3)-H(3A)	0.84(2)	N(7)-H(7B)	0.86(2)
Zn(1)-N(3)	2.175(3)	N(3)-H(3B)	0.83(2)	N(7)-H(7C)	0.86(2)
Zn(1)-N(6)	2.185(2)	N(3)-H(3C)	0.84(2)	C(3)-H(9A)	0.9800
Zn(1)-N(7)	2.242(2)	N(4)-H(4A)	0.86(2)	C(3)-H(9B)	0.9800
Zn(1)-N(8)	2.250(2)	N(4)-H(4B)	0.85(2)	C(3)-H(9C)	0.9800
O(1)-C(6)	1.264(3)	N(4)-H(4C)	0.85(2)	C(3)-C(6)	1.524(4)
N(2)-H(2A)	0.84(2)	O(2)-C(6)	1.263(3)	N(8)-H(8A)	0.86(2)
N(2)-H(2B)	0.84(2)	N(5)-H(5A)	0.87(2)	N(8)-H(8B)	0.86(2)
N(2)-H(2C)	0.84(2)	N(5)-H(5B)	0.87(2)	N(8)-H(8C)	0.87(2)
O(3)-C(7)	1.262(4)	N(5)-H(5C)	0.89(2)	C(5)-H(10A)	0.9800
O(4)-C(7)	1.263(3)	N(6)-H(6A)	0.89(2)	C(5)-H(10B)	0.9800
N(1)-H(1A)	0.88(2)	N(6)-H(6B)	0.89(2)	C(5)-H(10C)	0.9800
N(1)-H(1B)	0.88(2)	N(6)-H(6C)	0.89(2)	C(5)-C(7)	1.520(4)
N(2)-Zn(1)-N(6)	87.87(10)	H(1A)-N(1)-H(1C)	108(3)	H(7B)-N(7)-H(7C)	107(3)
N(2)-Zn(1)-N(7)	89.12(10)	H(1B)-N(1)-H(1C)	111(3)	H(9A)-C(3)-H(9B)	109.5
N(2)-Zn(1)-N(8)	90.63(10)	Zn(1)-N(3)-H(3A)	113(3)	H(9A)-C(3)-H(9C)	109.5
N(1)-Zn(1)-N(2)	91.76(10)	Zn(1)-N(3)-H(3B)	111(2)	H(9B)-C(3)-H(9C)	109.5
N(1)-Zn(1)-N(6)	178.91(9)	Zn(1)-N(3)-H(3C)	112(3)	C(6)-C(3)-H(9A)	109.5
N(1)-Zn(1)-N(7)	90.34(9)	H(3A)-N(3)-H(3B)	111(4)	C(6)-C(3)-H(9B)	109.5
N(1)-Zn(1)-N(8)	88.69(8)	H(3A)-N(3)-H(3C)	103(3)	C(6)-C(3)-H(9C)	109.5
N(3)-Zn(1)-N(2)	178.96(10)	H(3B)-N(3)-H(3C)	106(4)	Zn(1)-N(8)-H(8A)	112.3(18)
N(3)-Zn(1)-N(1)	89.16(10)	H(4A)-N(4)-H(4B)	108(4)	Zn(1)-N(8)-H(8B)	109(2)
N(3)-Zn(1)-N(6)	91.22(10)	H(4A)-N(4)-H(4C)	103(3)	Zn(1)-N(8)-H(8C)	112(3)
N(3)-Zn(1)-N(7)	90.39(10)	H(4B)-N(4)-H(4C)	111(4)	H(8A)-N(8)-H(8B)	108(3)
N(3)-Zn(1)-N(8)	89.88(10)	H(5A)-N(5)-H(5B)	109(4)	H(8A)-N(8)-H(8C)	107(3)
N(6)-Zn(1)-N(7)	90.68(9)	H(5A)-N(5)-H(5C)	107(3)	H(8B)-N(8)-H(8C)	107(3)
N(6)-Zn(1)-N(8)	90.30(8)	H(5B)-N(5)-H(5C)	108(4)	H(10A)-C(5)-H(10B)	109.5
N(7)-Zn(1)-N(8)	178.98(10)	Zn(1)-N(6)-H(6A)	113(2)	H(10A)-C(5)-H(10C)	109.5
Zn(1)-N(2)-H(2A)	110(2)	Zn(1)-N(6)-H(6B)	109(2)	H(10B)-C(5)-H(10C)	109.5
Zn(1)-N(2)-H(2B)	110(2)	Zn(1)-N(6)-H(6C)	114(3)	C(7)-C(5)-H(10A)	109.5
Zn(1)-N(2)-H(2C)	114(2)	H(6A)-N(6)-H(6B)	106(3)	C(7)-C(5)-H(10B)	109.5
H(2A)-N(2)-H(2B)	111(3)	H(6A)-N(6)-H(6C)	108(3)	C(7)-C(5)-H(10C)	109.5
H(2A)-N(2)-H(2C)	106(3)	H(6B)-N(6)-H(6C)	105(3)	O(1)-C(6)-C(3)	117.8(2)
H(2B)-N(2)-H(2C)	106(3)	Zn(1)-N(7)-H(7A)	115(2)	O(2)-C(6)-O(1)	124.3(3)
Zn(1)-N(1)-H(1A)	111.7(19)	Zn(1)-N(7)-H(7B)	115(2)	O(2)-C(6)-C(3)	117.8(2)
Zn(1)-N(1)-H(1B)	105(2)	Zn(1)-N(7)-H(7C)	113(3)	O(3)-C(7)-O(4)	124.5(3)
Zn(1)-N(1)-H(1C)	110(2)	H(7A)-N(7)-H(7B)	105(3)	O(3)-C(7)-C(5)	117.6(2)
H(1A)-N(1)-H(1B)	111(3)	H(7A)-N(7)-H(7C)	102(4)	O(4)-C(7)-C(5)	117.8(3)

2. Wasserstoffbrückenbindungen mit Protonendonor und -akzeptorabständen [Å] und -winkeln [°]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(6)-H(6A)...O(2)#1	0.89(2)	2.31(3)	3.151(3)	157(4)
N(3)-H(3A)...O(1)#2	0.84(2)	2.26(2)	3.083(3)	166(4)
N(2)-H(2A)...O(3)	0.84(2)	2.24(2)	3.070(3)	168(3)
N(1)-H(1A)...O(4)#3	0.88(2)	2.23(2)	3.083(3)	163(3)
N(1)-H(1B)...O(1)#4	0.88(2)	2.20(2)	3.061(3)	169(3)
N(3)-H(3B)...O(2)#4	0.83(2)	2.38(2)	3.201(3)	170(3)
N(2)-H(2B)...O(4)#5	0.84(2)	2.30(2)	3.133(3)	173(3)
N(8)-H(8A)...O(2)#1	0.86(2)	2.25(2)	3.093(3)	169(3)
N(8)-H(8B)...O(2)#4	0.86(2)	2.30(2)	3.134(4)	163(3)
N(3)-H(3C)...N(5)#4	0.84(2)	2.40(2)	3.238(4)	172(3)
N(2)-H(2C)...N(4)#5	0.84(2)	2.43(2)	3.246(3)	164(3)
N(6)-H(6B)...O(3)#5	0.89(2)	2.19(2)	3.065(3)	167(3)
N(7)-H(7A)...O(4)#3	0.86(2)	2.37(3)	3.194(3)	163(3)
N(4)-H(4A)...O(1)	0.86(2)	2.38(2)	3.231(3)	170(4)
N(1)-H(1C)...O(3)	0.87(2)	2.20(2)	3.062(3)	169(3)
N(7)-H(7C)...O(4)#5	0.86(2)	2.34(3)	3.164(4)	161(3)
N(4)-H(4B)...O(2)#6	0.85(2)	2.43(2)	3.266(4)	171(4)
N(6)-H(6C)...O(1)#2	0.89(2)	2.25(3)	3.109(3)	162(3)
N(5)-H(5A)...O(4)#7	0.87(2)	2.40(2)	3.253(4)	166(3)
N(5)-H(5B)...O(3)	0.87(2)	2.44(3)	3.261(3)	157(3)
N(5)-H(5C)...N(4)	0.89(2)	2.64(2)	3.529(4)	179(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y+1,-z+1 #2 x-1,y-1,z #3 -x+1,-y,-z #4 x,y-1,z
#5 x-1,y,z #6 -x+1,-y+1,-z+1 #7 -x+1,-y+1,-z

Strukturchemische Daten zu $[Zn(NH_3)_6](C_6H_5COO)_2 \cdot NH_3$ in $P2_1/c$

1. Tabellen mit Bindungslängen [Å] und -winkeln [°]

Zn(1)-N(1)#1	2.242(4)	N(2)-H(2A)	0.9100	C(1)-C(7)	1.521(6)
Zn(1)-N(1)	2.242(4)	N(2)-H(2B)	0.9100	C(2)-H(2)	0.9500
Zn(1)-N(2)#1	2.181(4)	N(2)-H(2C)	0.9100	C(2)-C(3)	1.383(7)
Zn(1)-N(2)	2.181(4)	N(3)-H(3A)	0.9100	C(3)-H(3)	0.9500
Zn(1)-N(3)#1	2.169(3)	N(3)-H(3B)	0.9100	C(3)-C(4)	1.395(7)
Zn(1)-N(3)	2.169(3)	N(3)-H(3C)	0.9100	C(4)-H(4)	0.9500
O(1)-C(7)	1.259(5)	N(4)-H(4A)	0.87(3)	C(4)-C(5)	1.391(7)
O(2)-C(7)	1.253(5)	N(4)-H(4B)	0.87(4)	C(5)-H(5)	0.9500
N(1)-H(1A)	0.9100	N(4)-H(4C)	0.87(3)	C(5)-C(6)	1.391(7)
N(1)-H(1B)	0.9100	C(1)-C(2)	1.402(6)	C(6)-H(6)	0.9500
N(1)-H(1C)	0.9100	C(1)-C(6)	1.397(6)		
N(1)-Zn(1)-N(1)#1	180.00(8)	H(1A)-N(1)-H(1C)	109.5	C(6)-C(1)-C(7)	120.9(4)
N(2)#1-Zn(1)-N(1)#1	90.13(15)	H(1B)-N(1)-H(1C)	109.5	C(1)-C(2)-H(2)	119.8
N(2)#1-Zn(1)-N(1)	89.87(15)	Zn(1)-N(2)-H(2A)	109.5	C(3)-C(2)-C(1)	120.4(4)
N(2)-Zn(1)-N(1)	90.13(15)	Zn(1)-N(2)-H(2B)	109.5	C(3)-C(2)-H(2)	119.8
N(2)-Zn(1)-N(1)#1	89.87(15)	Zn(1)-N(2)-H(2C)	109.5	C(2)-C(3)-H(3)	119.7
N(2)#1-Zn(1)-N(2)	180.0	H(2A)-N(2)-H(2B)	109.5	C(2)-C(3)-C(4)	120.5(4)
N(3)#1-Zn(1)-N(1)	91.90(13)	H(2A)-N(2)-H(2C)	109.5	C(4)-C(3)-H(3)	119.7
N(3)#1-Zn(1)-N(1)#1	88.10(13)	H(2B)-N(2)-H(2C)	109.5	C(3)-C(4)-H(4)	120.2
N(3)-Zn(1)-N(1)	88.10(13)	Zn(1)-N(3)-H(3A)	109.5	C(5)-C(4)-C(3)	119.6(4)
N(3)-Zn(1)-N(1)#1	91.90(13)	Zn(1)-N(3)-H(3B)	109.5	C(5)-C(4)-H(4)	120.2
N(3)#1-Zn(1)-N(2)	89.58(14)	Zn(1)-N(3)-H(3C)	109.5	C(4)-C(5)-H(5)	120.0
N(3)-Zn(1)-N(2)	90.42(14)	H(3A)-N(3)-H(3B)	109.5	C(4)-C(5)-C(6)	120.0(4)
N(3)-Zn(1)-N(2)#1	89.58(14)	H(3A)-N(3)-H(3C)	109.5	C(6)-C(5)-H(5)	120.0
N(3)#1-Zn(1)-N(2)#1	90.42(14)	H(3B)-N(3)-H(3C)	109.5	C(1)-C(6)-H(6)	119.6
N(3)-Zn(1)-N(3)#1	180.0	H(4A)-N(4)-H(4B)	112(7)	C(5)-C(6)-C(1)	120.8(4)
Zn(1)-N(1)-H(1A)	109.5	H(4A)-N(4)-H(4C)	107(6)	C(5)-C(6)-H(6)	119.6
Zn(1)-N(1)-H(1B)	109.5	H(4B)-N(4)-H(4C)	100(6)	O(1)-C(7)-C(1)	117.7(4)
Zn(1)-N(1)-H(1C)	109.5	C(2)-C(1)-C(7)	120.3(4)	O(2)-C(7)-O(1)	124.9(4)
H(1A)-N(1)-H(1B)	109.5	C(6)-C(1)-C(2)	118.8(4)	O(2)-C(7)-C(1)	117.4(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x,-y,-z

2. Wasserstoffbrückenbindungen mit Protonendonor und -akzeptorabständen [Å] und -winkeln [°]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1A)...N(4)#2	0.91	3.02	3.640(6)	126.7
N(1)-H(1B)...O(1)#1	0.91	2.19	3.103(6)	175.9
N(1)-H(1C)...O(2)#3	0.91	2.30	3.147(5)	155.3
N(2)-H(2A)...O(1)#4	0.91	2.15	3.057(5)	174.1
N(2)-H(2B)...O(2)#3	0.91	2.73	3.521(5)	146.3
N(2)-H(2B)...N(3)#5	0.91	2.81	3.373(5)	121.4
N(2)-H(2C)...O(1)	0.91	2.43	3.258(5)	151.4
N(2)-H(2C)...O(2)	0.91	2.82	3.681(5)	158.9
N(3)-H(3A)...O(1)#6	0.91	2.70	3.487(5)	145.2
N(3)-H(3B)...N(4)#7	0.91	2.21	3.114(6)	170.5
N(3)-H(3C)...O(2)#3	0.91	2.09	2.982(5)	164.6
N(4)-H(4A)...O(1)#8	0.87(3)	2.66(4)	3.526(6)	171(6)
N(4)-H(4B)...O(2)#7	0.87(4)	2.24(4)	3.109(6)	170(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y,-z #2 x-1,y,z-1 #3 -x,y+1/2,-z+1/2
 #4 -x,-y-1,-z #5 -x,y-1/2,-z+1/2 #6 x,y+1,z
 #7 -x+1,-y,-z+1 #8 -x+1,y+1/2,-z+1/2